D'ORDRE au C.N.R.S
A.O.

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Alain LE PAPE

SYNTHESE DE COLORANTS COPOLYCONDENSABLES ET DE COPOLYESTERS COLORES PAR STRUCTURE

Soutenue le 24 Octobre 1975

C. CAULLET, Professeur	Président
P. DUHAMEL, Professeur	Examinateur
E. MARECHAL, Professeur	Rapporteur
J. FAURE, Professeur	Membre invité

N° D'ORDRE au C.N.R.S
AO.

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Alain LE PAPE

SYNTHESE DE COLORANTS COPOLYCONDENSABLES ET DE COPOLYESTERS COLORES PAR STRUCTURE

Soutenue le 24 Octobre 1975

C. CAULLET, Professeur	Président
P. DUHAMEL, Professeur	Examinateur
E. MARECHAL, Professeur	Rapporteur
J. FAURE, Professeur	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Messieurs A.HALNA du FRETAY, Vice-Président-Directeur Général de P.C.U.K. ; R.GANGNEUX, Directeur des Recherches de la Division Colorant et A. LIENHART, Directeur de l'Usine d'OISSEL de m'avoir permis de réaliser ce travail dans les Laboratoires de P.C.U.K.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur CAULLET qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury, ainsi qu'à Monsieur le Professeur DUHAMEL qui s'est intéressé à cette étude en acceptant d'être membre de mon jury.

J'adresse à Monsieur le Professeur FAURE mes plus sincères remerciements, pour avoir répondu favorablement à mon invitation.

Que Monsieur le Professeur MARECHAL, qui a dirigé ce travail, soit assuré de ma plus vive reconnaissance, pour son aide scientifique et sa bienveillante sollicitude.

Je remercie Messieurs HARDOUIN, Directeur des Recherches de l'Usine d'OISSEL et BROUARD, Chef de Laboratoire pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur service

Que Messieurs CAULLET, MANIER et DILLARD Ingénieurs à Saint-DENIS ainsi que Messieurs FOURNIER, Chef de Laboratoire et P.GANGNEUX, Ingénieur à l'Usine d OISSEL, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur précieuse collaboration.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades de Laboratoire,au personnel de l'Usine d'OISSEL et à Mesdames BENART et MAYEUX pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

S O M M A I R E

Page

INTRODUCTION : Généralités sur les copolymères colorés par structure

A) GENERALITES SUR LES POLYESTERS

Introduction 2

I-Différentes voies de synthèses 2

I) Voie dite "Haute Température" : polycondensation en masse 2
2) Voie dite "Basse Température" : polycondensation en émulsion... 4
ou en solution 4
: polycondensation interfaciale.. 4
3) Comparaison entre les deux méthodes 5

II-Caractérisation des polyesters 5

I) Différences entre polyesters aliphatiques et aromatiques 6
2) Grandeurs physiques caractéristiques 6
3) Moyens d'accès à la structure moléculaire 7

III-Polytéréphtalate d'éthylène-glycol (P.T.E.G.)..... 8

I) Structure 8
2) Synthèse .....IO
2-a : Transestérification .....IO
2-b : Polycondensation II
3) Propriétés I2
3-a : Propriétés physiques I2
3-b : Propriétés chimiques - stabilité thermique I4

IV-Polyadipate d'éthylène-glycol I5

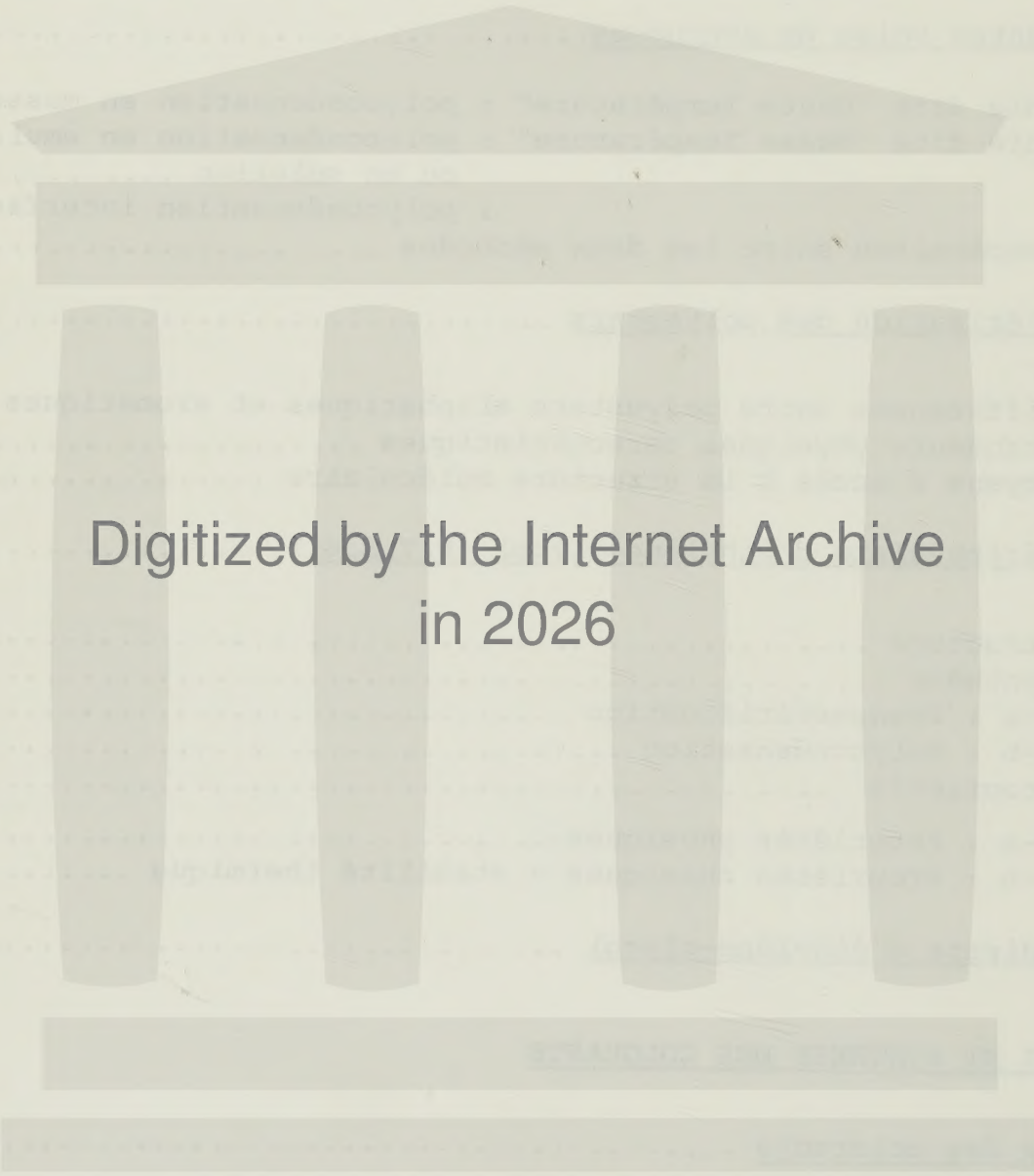
B - CHOIX ET SYNTHESE DES COLORANTS

I-Choix des colorants I8

I) Choix des structures en fonction de critères physiques, chimiques et dimensionnels..... I8
2) Choix des fonctions réactives I9

II- Colorants de type diimide I9

I) Généralités :Principaux colorants connus de ce type, notamment dérivés de l'anhydride pérylène tétracarboxylique I9
2) Synthèse des diimides 2I
2-a Mécanisme réactionnel 2I
2-b Conditions opératoires 2I


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0010

Page

3) Synthèse de quelques amines 22

4) Diimides obtenus à partir des dianhydrides Φ^1 et Φ^2 23

4-a Synthèse et liste des produits..... 24
4-b Propriétés 24

5) Diimides obtenus à partir du dianhydride pérylène tétracarboxylique 24

5-a Synthèse et liste des produits 24
5-b Propriétés des pigments obtenus :étude de la stabilité thermique par analyse thermique différentielle..... 27
5-c Etude de l'influence des substituants en absorption visible 27

6) Analyse des diimides 28

6-a Par spectrographie infra-rouge 28
6-b Par analyse élémentaire 29

7) Conclusion : Liste des colorants retenus pour la polycondensation 29

III - Colorants dérivés de l'anhydride bromo-4 naphtalique et de l'anhydride amino-4 naphtalique 30

I) Monoimides 30

I-a Monoimides dérivés de l'anhydride bromo-4 naphtalique ... 30
I-b Azurants optiques de type naphtyl-imide 3I
I-c Liste des produits obtenus et leurs caractéristiques 32

2) Colorants de type naphtoylène-benzimidazole 33

2-a Généralités principaux colorants connus 33
2-b Synthèses générales 33
2-c Produits obtenus 34

3) Conclusion : Colorants utilisables en copolycondensation 34
Leurs propriétés - Absorption visible et Analyse 35

IV - Pigments de quinacridone 36

I) Généralités : -Formules générales des quinacridones, quinacridones-quinones et hydroxy-6 quinacridones. 36
-Principaux pigments commercialisés dans cette série 37

2) Synthèses de trans-quinacridones linéaires 37

2-a Méthodes générales 37
2-b Produits obtenus et leurs caractéristiques 39
2-c Propriétés 40
2-d Analyses 40

3) Synthèses de quinacridones quinones 40

3-a Méthodes générales 4I
3-b Produits obtenus et leurs caractéristiques 42
3-c Propriétés 43

4) Synthèse d'hydroxy-6 quinacridones 43

4-a Synthèse 43
4-b Produits obtenus 44
4-c Propriétés.analyse 44

5) Conclusion : Produits utilisables en copolycondensation .. 45

V - Pigments de dioxazine 46

I) Introduction - Formule générale
- Principaux produits commercialisés 46

2) Méthodes générales de synthèse 47

2-a Synthèse classique par cyclisation oxydante 47
2-b Synthèse moderne à partir O.alcoxy-amines 47

3) Produits obtenus 48

3-a A partir du chloranile 48
3-b A partir de la dicarbéthoxy-2,5 Dibromo-3,6 benzoquinone 5I
3-c Propriétés de ces pigments 52
3-d Analyse 52

4) Conclusion : - Produits utilisables en copolycondensation. 53

C - POLYCONDENSATION :

Introduction : Objectifs à atteindre 54

I- Synthèse du polytéréphtalate d'éthylène-glycol (P.T.E.G).. 54

I) Processus réactionnel 54

2) Ier problème : reproductibilité de la synthèse 55

3) 2ème problème : obtention d'un P.T.E.G. blanc et filable. 56

4) Etude des P.T.E.G. en spectrographie I.R et en A.T.D..... 59

II-Copolycondensats : P.T.E.G.-Colorants 60

Introduction 60

I) Essais préliminaires :

I-a Avec quelques dimides de type et 60
I-b Avec les quatres dérivés du pérylène sélectionnés ... 6I
∝) Transestérifications avec un poly(éthylène glycol)
β) Copolycondensations avec le P.T.E.G
I-c Avec quelques colorants anthraquinoniques 62
I-d Preuves de copolycondensation 62

page

Conclusion 62

2) Etude des copolycondensats : P.T.E.G.-dérivés du pérylène. 63

2-a : conséquences de la copolycondensation sur les caractéristiques physiques du polymère 63
2-b : Influence de la copolycondensation sur la qualité de la coloration 65
2-c : Preuves de copolycondensation 66

3) Extension de l'étude aux colorants dérivés de l'anhydride bromo-4 naphtalique 68

3-a : propriétés physiques des polyesters obtenus 68
3-b : qualité de la coloration 70
3-c : autres preuves de copolycondensation 70

4) Extension de l'étude aux colorants de Quinacridone 7I

4-a : avec les Trans-quinacridones linéaires..... 7I

α) propriétés physiques des polymères 7I
β) preuves de copolycondensation 72
γ) qualité de la coloration 72

4-b : avec les quinacridones-quinones 73
4-c : avec les hydroxy-6 quinacridones 73bis

α) propriétés physiques des polymères 73bis
β) autres preuves de copolycondensation 74
γ) qualité de la coloration 75

5) Extension de l'étude aux dioxazines : 75

5-a : propriétés physiques des copolymères 76
5-b : preuves de copolycondensation 77
5-c : qualité de la coloration 78

6) Copolycondensation entre le P.T.E.G. et deux colorants : Possibilités de nuançages 80

Conclusion 8I

III - Copolycondensats : (P.A.E.G. - Colorants)..... 82

I) Synthèse du P.A.E.G. 82

2) Copolycondensats 82

2-a : Essais préliminaires 83
2-b : séries de copolycondensats à teneur variable en colorant 84

3) Intérêt des copolycondensats (P.A.E.G-Colorants) 84

Conclusion Générale 85

PARTIE EXPERIMENTALE

A - SYNTHESE DES COLORANTS DIIMIDES 86

I) p.(et m.) Amino-benzoates d'éthylène-glycol 86

2) p.amino (βhydroxy-éthyl)phényl éther 86

3) Diimides dérivés de l'anhydride pyromellitique et du dianhydride naphtalène tétracarboxylique 87

4) Diimides dérivés de l'anhydride pérylène tétracarboxylique. 88

5) Etude des diimides en spectrographie visible 89

6) Chromatographies sur couches minces 90

B - SYNTHESE DES COLORANTS MONOIMIDES ET IMIDAZOLES 90

I) N-(βhydroxy-éthyl),bromo-4, naphtalimide-I,8 90

2) N-(βhydroxy-éthyl), bromo-4, nitro-3, naphtalimide -I,8 .... 9I

3) N-(βhydroxy éthyl)-(hydroxy-méthoxy-anilino)-4, nitro-3 naphtalimide-I,8 ..... 9I

4) N-(βhydroxy éthyl)-(βhydroxy éthyl-amino)-4 naphtalimide-I,8. 92

5) N-(βhydroxy éthyl)-(βhydroxy éthoxy)-4 naphtalimide-I,8 92

6) Azurant N°2 93

7) Azurant N°3 93

8) Naphtoylène-benzimidazoles à partir d'O.nitro amines 94

9) Naphtoylène-benzimidazoles à partir d'O.diamines 95

C - SYNTHESE DES QUINACRIDONES : 96

I) Trans-quinacridones linéaires 96

2) Dicarbéthoxy-2,9 quinacridone 98

3) Dibromo-2,5, dicarbéthoxy-3,6 benzoquinone-I,4 98

4) Quinacridones-quinones 99

5) Hydroxy-6 quinacridones .....IOI

6) Spectrographie visible des quinacridones IO2

D - SYNTHESE DES DIOXAZINES : IO2

I) Ethoxy-2, benzoylamido-4, (βhydroxy éthyl)-5 aniline IO2

2) Synthèse générale des dioxazines IO3

E - SYNTHESE DU P.T.E.G. ET DES CO(P.T.E.G.-COLORANTS).....IO8

I) Téréphtalate de bis(βhydroxyéthyle) IO8

2) Polycondensation du téréphtalate de bis(βhydroxy éthyle)....IO9

3) Procédé permettant d'obtenir de façon reproductible un P.T.E.G. blanc de propriétés voisines de celles des P.T.E.G. commerciaux II2

4) Copolyesters : P.T.E.G-Colorants II3

5) Détermination du point de fusion et de la viscosité intrinsèque des P.T.E.G. II3

6) Filage des polyesters colorés dans la masse et des copolyesters colorés par structure II4

7) Solidité "lumière" et solidité "frottement" II5

F - SYNTHESE DU POLYADIPATE D'ETHYLENE GLYCOL ET DES CO(P.A.E.G. - COLORANTS) II5

I N T R O D U C T I O N

On connaît essentiellement quatre procédés de coloration des textiles synthétiques :

- Par adsorption sur la fibre de colorants solubles dans l'eau Ex : Colorants Directs.

- Par rétention mécanique au sein de la fibre. Ex : Pigments, Colorants au Soufre.

- Par dissolution du Colorant dans la fibre. Ex : Colorants dispersés.

- Par combinaison chimique entre le Colorant et la fibre. Ex : Colorants réactifs.

Une nouvelle méthode consiste à incorporer, au cours de la synthèse du polymère, un comonomère coloré de façon à obtenir un copolymère coloré par structure.

L'application de cette méthode aux polycondensats a déjà fait l'objet de quelques travaux avant I965 (I), et depuis de nombreux brevets ont été pris sur l'incorporation de motifs colorants, du type phtalocyanines (2) et surtout anthraquinoniques (3), ainsi que quelques dérivés du pérylène tétracarboxylique (4), dans les polyesters et polyamides.

Cependant, ces travaux avaient été limités à quelques essais purement qualitatifs, le plus souvent avec des colorants inadaptés (Ex : phtalocyanines) et sans jamais apporter une preuve réelle de l'incorporation du colorant dans les chaînes macromoléculaires, et l'étude de la copolycondensation elle-même ainsi que son influence sur les propriétés des matériaux ainsi modifiés n'avait jamais été faite. De telles études ont été entreprises au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'I.N.S.C.I.R. pour des matériaux obtenus par copolymérisation (5) ainsi que pour deux familles de copolycondensats : les polyamides (6) et les polyuréthanes (7), il restait à étudier une troisième grande famille : les polyesters c'est à dire, essentiellement le polytéréphtalate d'éthylène glycol. (P.T.E.G.)

A - GENERALITES SUR LES POLYESTERS

A - G E N E R A L I T E S S U R L E S P O L Y E S T E R S

INTRODUCTION :

On appelle polyester toute substance macromoléculaire contenant dans les chaînes des fonctions esters (ce qui n'exclut pas que d'autres fonctions esters puissent exister dans les groupes latéraux).

Les polyesters s'obtiennent :

- Soit par polycondensation d'un acide-alcool
- Soit par action d'un diol sur un diacide carboxylique ou un de ses dérivés (ester, chlorure d'acide)
- Soit par polymérisation de composés cycliques (lactones, esters cycliques...).

I - DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESE

I) Voie dite "Haute Température" : polycondensation en masse.

a) Premier cas :

. Acide-alcool $n\ HO\text{-}R\text{-}COOH \rightarrow n\ H_2O + H\text{-}O\text{-}R\text{-}C(=O)\text{-}OH$ (n)

. ou Diacide + Diol

$n\ HO\text{-}R\text{-}OH + n\ HOOC\text{-}R'\text{-}COOH \rightarrow 2n\ H_2O + H\text{-}O\text{-}R\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}R'\text{-}C(=O)\text{-}OH$ (n)

On opère en milieu fondu à une température comprise entre 150 et 280°C et on déplace l'équilibre en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation; on peut utiliser un catalyseur classique d'estérification.

b) Deuxième cas (8) :

Diester + Diol : dans une première étape, il y a transestérification puis dans une seconde étape, polycondensation avec élimination d'alcool.

Globalement on a : $n\ HO\text{-}R\text{-}OH + n\ R''\text{-}OOC\text{-}R'\text{-}COOR'' \rightleftharpoons 2n\ R''\text{-}OH + H\left(O\text{-}R\text{-}OOC\text{-}R'\text{-}COO\right)_n R\text{-}OH$

Les transestérifications sont catalysées par des acétates (Ca,Cd,Mn,Zn...) et les polycondensations par des acides sulfoniques ou phosphoriques, le trioxyde d'antimoine ou encore des esters tels que Titanates, germanates...

c) Cinétique (9)

Flory a montré que la vitesse de polyestérification reste pratiquement constante, car si l'augmentation de la viscosité réduit la vitesse de diffusion des chaînes, donc le nombre de chocs entre groupes terminaux, par contre les temps de contact à chaque choc sont plus longs et on retrouve la cinétique d'une estérification simple.

d) Influence de la stoechiométrie (IO)

On montre que si on appelle x le degré de polymérisation, r le rapport molaire entre les 2 réactifs et p le taux de conversion (ou degré d'avancement de la réaction) on a :

$$x = \frac{I + r}{2r\,(I-p) + I - r}$$

et pour $p \to I$, on a $x \to \frac{I+r}{I-r}$ donc pour atteindre des masses molaires élevées il est nécessaire d'assurer la stoechiométrie, surtout en fin de réaction. Inversement on peut limiter la masse molaire en utilisant un excès d'un des constituants ou en ajoutant un composé monofonctionnel.

e) Réactions parasites :

- A toute température il y a équilibre entre le polyester linéaire et ses oligomères cycliques ou lactones.

- Au dessus de 200°C il peut y avoir éliminations en bouts de chaînes suivant :

$\sim\text{-}COOR - OH + HO\text{-}R\text{-}OOC\sim \quad HO\text{-}R\text{-}OH + \sim COOR\text{-}OOC\sim$

- A très haute température on peut avoir trois types de réactions donnant des terminaisons inertes, ce sont :

- La décarboxylation $\sim OOC\{CH_2\}_n COOH \xrightarrow{O_2} OOC\{CH_2\}_{(n-I)} CH_3 + \overrightarrow{CO_2}$

- L'oxydation $\sim OOC\{CH_2\}_n OH \longrightarrow \sim OOC\{CH_2\}_{(n-I)} COOH + \overrightarrow{H_2O}$

- Coupure $\sim COO\{CH_2\}_n OOC\sim \longrightarrow \sim COOH + CH_2=CH\{CH_2\}_{(n-2)} OOC\sim$

Possibilité de greffages et de réticulations.

2) Voie dite "Basse Température" :

On fait réagir un dichlorure d'acide sur un diol à basse température (25-30°C).

$$n\ Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + n\ HO-R'-OH \rightleftharpoons (2n-I)\ HCl + Cl-\left[\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R'-O\right]_n-H$$

Plusieurs modes opératoires sont possibles suivant que l'on opère dans :

a) Un solvant unique dans lequel au moins l'un des deux réactifs doit être dissout : c'est la polycondensation en solution.

b) Deux solvants parfaitement non miscibles, en général le diol en solution aqueuse basique (pour fixer HCl formé) et le dichlorure d'acide en solution organique. Il se forme un film de polymère à l'interface du côté de la phase organique : c'est la polycondensation interfaciale.

c) Deux solvants partiellement miscibles et sous agitation : c'est la polycondensation en émulsion.

Remarques : La principale réaction parasite est l'hydrolyse du dichlorure d'acide en présence des bases utilisées pour capter l'acide chlorhydrique formé c'est pourquoi, on utilise surtout la pyridine et des sels d'ammonium quaternaire.

.../...

- Comme en polycondensation "masse" il est nécessaire de respecter la stoechiométrie pour atteindre des masses molaires élevées mais dans le cas de la polycondensation interfaciale c'est au niveau de l'interface qu'il faut assurer la stoechiométrie, le rapport des constituants est donc conditionné par le rapport des vitesses de diffusion (II) (du dichlorure d'acide dans la phase aqueuse, et du diol dans la phase organique à travers le film de polymère).

3) Comparaison entre les deux voies : { Haute Température / Basse Température }

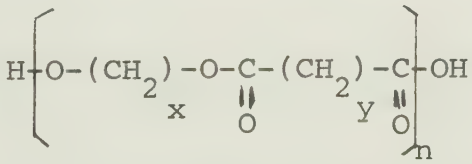
Les méthodes dites "Basse Température" sont très séduisantes au niveau du laboratoire car les réactions sont très rapides et les rendements excellents à condition d'utiliser des monomères très réactifs, c'est pourquoi, on les utilise surtout avec les bisphénols et les diols à longue chaine aliphatique (car en dessous de quatre carbones, la réactivité du diol devient trop faible).

A l'échelle industrielle la polycondensation en masse est de loin la plus rentable, car on évite la manipulation de chlorure d'acide et l'utilisation de solvants, d'autre part elle nécessite des volumes réactionnels dix fois moindres.

II - CARACTERISATION DES POLYESTERS

I) Il faut distinguer deux types de polyesters :

a)- Les polyesters linéaires aliphatiques



- Pour x,y $\geq$ 2 on obtient des

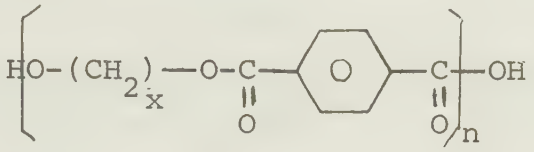
structures très cristallines. Points de fusion inférieurs à I20°C.

- Ces produits sont très solubles dans les cétones, amides et phénols, un peu moins solubles dans le dioxane, le benzène, le T.H.F. et les alcools.

- Ils sont peu résistants aux acides et aux bases mais possèdent une bonne stabilité thermique.

b)- Les polyesters linéaires aromatiques résultant de l'action.

- D'un diol sur un dichlorure d'acide aromatique



ce sont des solides blancs cristallins dont le point de fusion se situe au dessus de 200°C. Ils sont solubles dans les phénols et l'acide trifluoro-(ou trichloro)-acétique.

- D'un bisphénol sur un dichlorure d'acide aliphatique ou aromatique.

- Cas particulier : Polycarbonates résultant de l'action du phosgène sur un diol ou un bisphénol.

2) Pour caractériser les polyesters on dispose d'un certain nombre de grandeurs qui sont :

a) Le point de fusion : Température à laquelle disparaît toute trace de cristallinité ; on peut la repérer aisément à l'aide d'un microscope polarisant muni d'une platine chauffante, ou par analyse thermique différentielle (A.T.D.).

b) Le point de transition vitreuse : Température à laquelle on constate une variation brusque de tous les paramètres physiques. C'est une caractéristique d'un polymère donné, il représente la température minimale en dessous de laquelle il devient impossible de passer de l'état amorphe à l'état cristallisé.

c) La teneur en eau : Sa connaissance est importante car à l'état fondu elle provoque des dégradations rapides.

d) La viscosité en solution : Par écoulement dans un tube capillaire de type Oswald ou Ubbeholde on détermine la viscosité relative η_r pour une concentration donnée

$$\eta_r = \frac{\text{Temps d'écoulement de la solution de polymère}}{\text{Temps d'écoulement du solvant pur.}}$$

on définit de même : la viscosité spécifique $\eta_{sp} = \eta_r - I$

- la viscosité inhérente $\eta_{inh} = \frac{\text{Log } \eta_r}{c}$

c = concentration de la solution

- La viscosité intrinsèque

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \to 0} \eta_{inh}$$

c'est la seule qui soit vraiment une caractéristique du polymère

c) La viscosité à l'état fondu : C'est la seule grandeur accessible lors de la synthèse, elle permet d'estimer et de limiter la masse molaire à la valeur désirée.

Loi de Poiseuille $M = K \cdot \frac{\rho}{\eta}$ avec ρ = Densité du polymère ; η = Viscosité

A cela s'ajoutent évidemment la densité, la solubilité ainsi que les propriétés mécaniques, électriques et physiques.

3) Ces grandeurs physiques nous permettent d'accéder à la structure moléculaire du polymère par l'intermédiaire de :

a) La masse molaire moyenne, liée à la viscosité intrinsèque par la relation de Mark-Houwink $[\eta] = K.[M]^{\alpha}$

Remarque : On peut aussi déterminer la masse molaire moyenne par d'autres méthodes physiques telles que cryométrie, osmométrie, diffusion de lumière ou par dosage chimique des groupes terminaux, mais pour chaque méthode on définit une masse molaire moyenne qui n'est pas forcément identique aux autres.

b) La distribution des masses molaires ou dispersité du polymère :

La seule façon d'y accéder est de fractionner le polymère (Ex : en chromatographie par perméation de gel) puis de déterminer M pour chaque fraction.

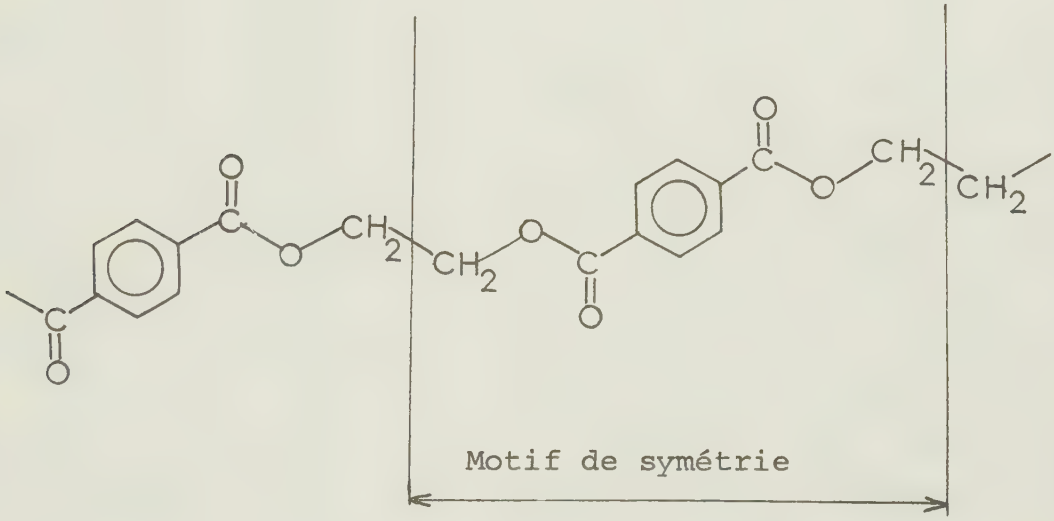
c) La cristallinité : pour la mettre en évidence on fait appel surtout aux diagrammes de diffraction des Rayons X et au dichroïsme infra-rouge, néanmoins l'analyse thermique différentielle et l'étude de la biréfringence apportent de précieux renseignements.

d) La structure chimique et la configuration électronique : pour cela on fait appel aux méthodes classiques de la chimie

Organique : analyse élémentaire, spectrographies IR, UV, RMN et analyse chromatographique des produits de décomposition.

III - POLYTEREPHTALATE D'ETHYLENE GLYCOL (P.T.E.G.)

I) Structure : Très régulière. La configuration du P.T.E.G. est pratiquement plane et en "zig-zag", le cycle aromatique faisant un angle très faible avec l'axe de la molécule.



Après étirement ou recuit le P.T.E.G. se présente comme une succession de zones amorphes et de zones cristallines

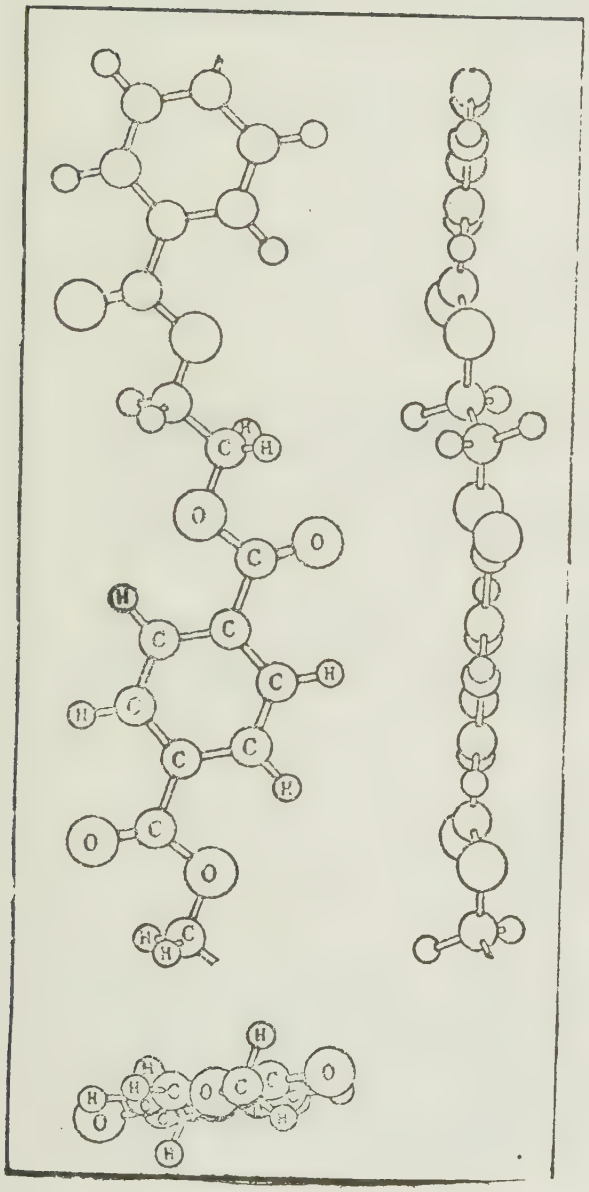
- Densité des zones amorphes I,33I $g.cm^{-3}$
- Densité des zones cristallines I,445 $g.cm^{-3}$

La maille du réseau est triclinique (cf. fig.I)

Les distances interatomiques

$$\begin{cases} a = 4{,}56\ \text{Å} & \alpha = 98{,}5° \\ b = 5{,}94\ \text{Å} & \beta = 118° \\ c = 10{,}75\ \text{Å} & \gamma = 112° \end{cases}$$

correspondent aux distances normales des liaisons par forces de Van Der Waals.



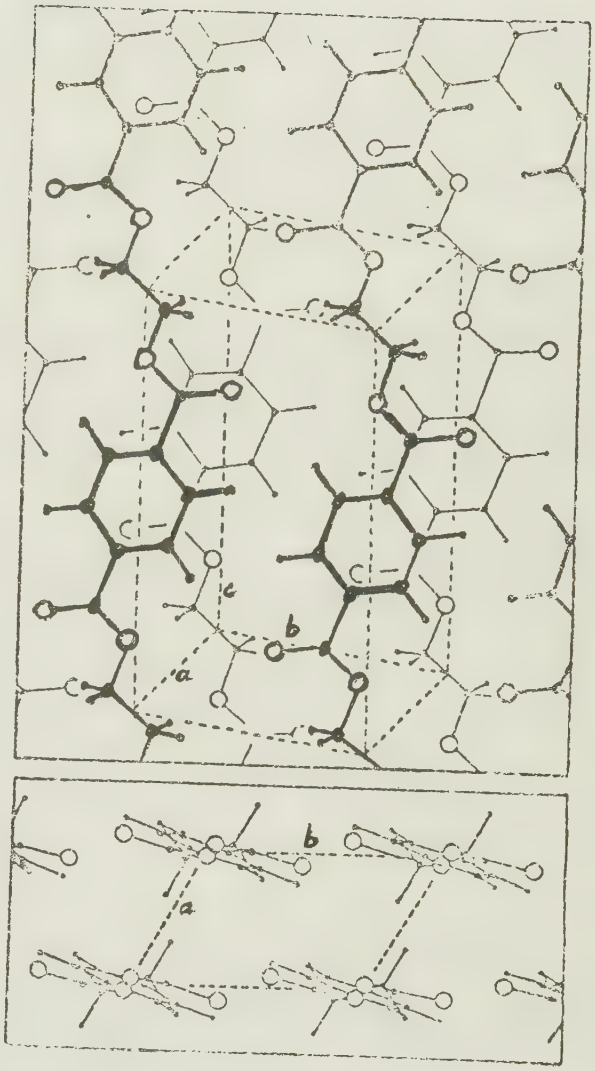
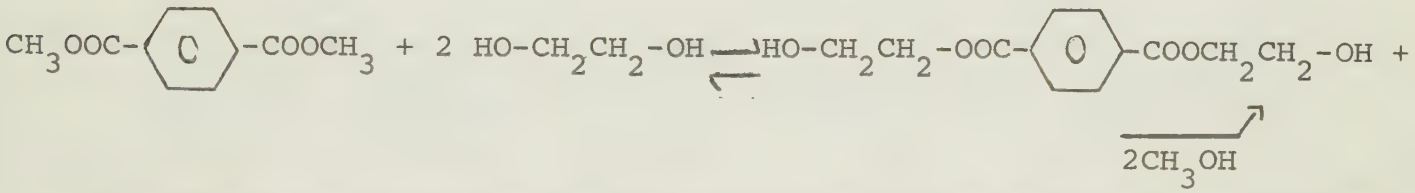


Fig I : Réseau cristallin.

2) Synthèse :

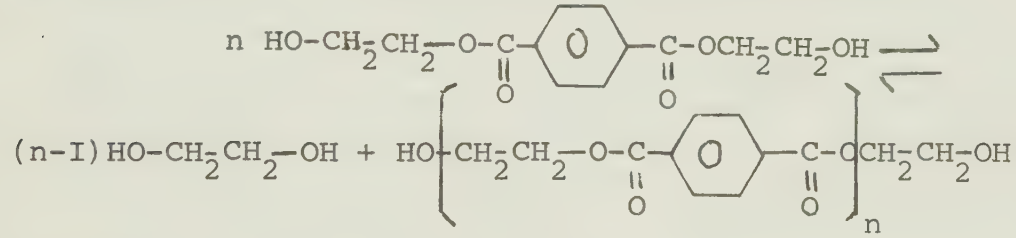
Parmi les nombreuses méthodes de préparation du P.T.E G. décrites dans la littérature, la seule qui soit utilisée industriellement pour l'obtention de masses molaires élevées est la polycondensation en masse avec comme intermédiaire de réaction, le téréphtalate de bishydroxyéthyle.

Ce produit n'est généralement pas isolé et résulte d'une transestérification entre le téréphtalate de diméthyle et l'éthylène glycol.



Remarque : Le téréphtalate de bishydroxyéthyle peut également être synthétisé à partir de l'acide téréphtalique par estérification directe ou par action de l'oxyde d'éthylène ; mais on lui préfère en général le téréphtalate de diméthyle plus facile à purifier.

Dans une seconde étape le téréphtalate de bishydroxyéthyle se polycondense sur lui même avec élimination d'éthylène glycol pour donner le polytéréphtalate d'éthylène glycol.



2-a Etude de la Transestérification :

- Une exigence essentielle pour les réactions "en masse" est d'utiliser des produits bien purs, d'où nécessité
- d'éliminer tous les produits d'oxydation de l'éthylène glycol par une distillation sur sodium (Eb = I97°C).

- d'éliminer tous les dérivés du p.xylène (produit de départ de la synthèse du téréphtalate de diméthyle) incomplètement oxydés, ainsi que l'acide téréphtalique non totalement estérifié. Pour cela, on peut recristalliser le téréphtalate de diméthyle dans un mélange de p.xylène et de méthanol jusqu'à obtention d'un solide blanc pur fondant à I42°C.

- La transestérification a lieu vers I40-I80°C en présence de catalyseurs qui sont essentiellement des acétates. Parmi les plus efficaces citons : $Zn(OAc)_2 > Cd(OAc)_2 > Co(OAc)_2 > Ca(OAc)_2 > Mn(OAc)_2$..

Griehl et Schnuck (I3) ont montré que la réaction est du premier ordre et nécessite une énergie d'activation de :

$9{,}5$ kcal. mole^{-I} avec $Zn(OAc)_2$

et de $I0{,}5$ kcal. mole^{-I} avec $Co(OAc)_2$

- Plusieurs réactions parasites peuvent avoir lieu lors de la transestérification, ce sont essentiellement :

.Une dégradation thermique du téréphtalate de diméthyle qui entraîne une coloration jaunâtre très désagréable du polyester final. On constate expérimentalement que cette stabilité thermique est grandement améliorée en présence de 0,I à I % de méthanol au départ.

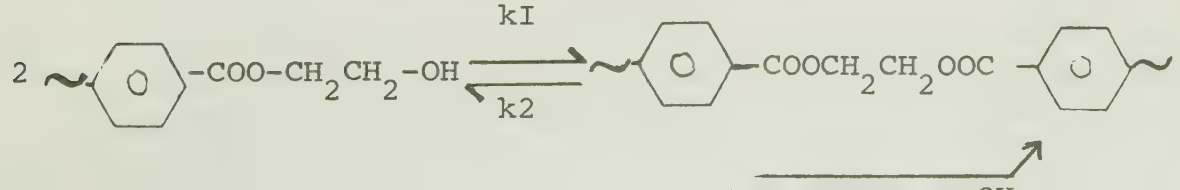
.La formation de diéthylène glycol qui participe ensuite à la polycondensation et nuit aux propriétés du polyester (cf. polycondensation). Pour limiter cette formation de diéthylène glycol on opère avec un faible excès d'éthylène glycol au départ puis on double l'excès en fin de réaction.

Remarque : Il est bien entendu possible d'isoler et de purifier le téréphtalate de bishydroxyéthyle par exemple en le recristallisant dans un alcool ou dans l'eau. Cependant, la transestérification ne conduit jamais au monomère seul mais a un mélange d'oligomères comprenant essentiellement du monomère (F = II0°C) et du dimère (F = I60-I70°C) mais aussi un peu de trimère (F = I86-202°C) et de tétramère (F = 220°C), c'est pourquoi on n'isole pratiquement jamais le téréphtalate de bishydroxyéthyle.

2-b Etude de la polycondensation :

Ière phase : Elimination de l'excès d'éthylène glycol et prépolymérisation à 240-270°C sous légère dépression, qui conduit à un prépolymère de degré de polymérisation $\overline{x}_n \simeq I0$.

2ème phase : Polycondensation sous pression réduite($<$ Imm de Hg) entre 260 et 290°C (respectivement températures de fusion et de décomposition du polyester). On opère de préférence à 275-280°C car on constate expérimentalement que la vitesse de polycondensation augmente rapidement avec la température jusqu'à 280°C et très peu au dela, par contre les réactions parasites sont très favorisées par une température plus élevée.



Si on appelle $[M]$ la concentration en groupes terminaux ($HO-CH_2-CH_2-$)

$[P]$ " " " ($-COO-CH_2-CH_2-OOC-$)

et $[G]$ " " de l'éthylène glycol

cette vitesse de polycondensation qui est égale à la vitesse de formation de l'éthylène glycol s'écrit :

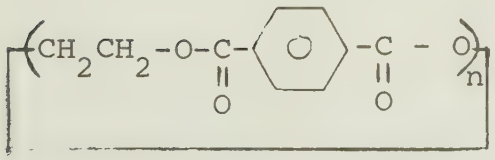
$$V_p = \frac{d[G]}{dt} = k_I [M]^2 - \underline{4}\, k_2 [P].[G]$$

Le facteur 4 montre que la réaction inverse est très favorisée d'où la nécessité de déplacer l'équilibre en évacuant l'éthylène glycol sous vide poussé. Dans ces conditions, Griehl et Schnock(I3) ont montré que la réaction est du Ier ordre et nécessite une énergie d'activation de 23 kcal. $mole^{-I}$.

Lors de la polycondensation on peut avoir essentiellement deux types de réactions parasites :

- La formation de ponts éthers dûe à l'entrée en réaction du diéthylène glycol qui se forme à haute température par déshydratation de l'éthylène glycol. Le P.T.E.G. commercial contient en moyenne 2,5 % de motifs diéthylène glycol responsables de l'abaissement spectaculaire du point de fusion. (255 à 265°C et même parfois moins, contre 27I°C pour un polyester idéal.) (I4).

- La formation d'oligomères cycliques représentant I,5 à I,7 % de la masse totale de polyester.



- n = 2 et 4 : IO % des structures cycliques

- n = 3 oligomère le plus important, 90 % de l'ensemble des structures cycliques ; le tris(-téréphtalate d'éthylène glycol est une molécule pratiquement plane qui fond vers 325-327°C(I5).

3) PROPRIETES DU P.T.E.G.

3-a Propriétés physiques

- Point de transition Tg ; suivant les auteurs on trouve dans la littérature 67°C < Tg < 8I°C, le Tg est très lié à la cristallinité du polyester donc à ses propriétés mécaniques ; cette corrélation a été étudiée par Whetton et Whorlow (I6). La position de Tg reste la même pour des échantillons de cristallinité différente mais son intensité (variation du paramètre physique étudié) décroît quand le degré de cris-

- Point de fusion Tf ; de 27I°C pour un P.T.E.G. idéal il peut descendre jusqu'à 245°C suivant le taux de diéthylène glycol.

- Masse molaire de l'ordre de I5 000 à I7 000 pour les P.T E.G. commerciaux. Cette masse molaire est liée à la viscosité intrinsèque du polyester par les relations de Mark Houwink du type $[\eta] = K. \times [M]^{\alpha}$, les coefficients K et α sont donnés dans la littérature pour différents solvants à différentes températures.

  A titre d'exemple, nous avons relevé quelques valeurs que nous donnons dans le tableau ci-dessous :

Solvant	T°C	$K \times 10^4$ dl.g^{-1}	α
Phénol 50 %	20	0,9	0,87
Tétrachloréthane 50 %	25	2,I ± 0,3	0,82 ± 0,03
	25	3,0 ± I,2	0,77 ± 0,09
O.Chlorophénol	30	6,75	0,7I

$[\eta]$ étant exprimée en I00cm^3.g^{-I}

Tableau n° I (I4)

- Degré de cristallinité, il dépend énormément des conditions de refroidissement du polyester fondu et des traitements mécaniques ultérieurs, ainsi lors de l'étirage, il se produit une orientation des chaînes donnant naissance à une cristallinité élevée.

  On peut déterminer ce degré de cristallinité par simple mesure de densité : $X = \frac{d_c (d-da)}{d\ (dc-da)}$

- Densité des zones amorphes d_a = I,33I g.cm^{-3}

  " " cristallines d_c = I,45 à I,47 g.cm^{-3}

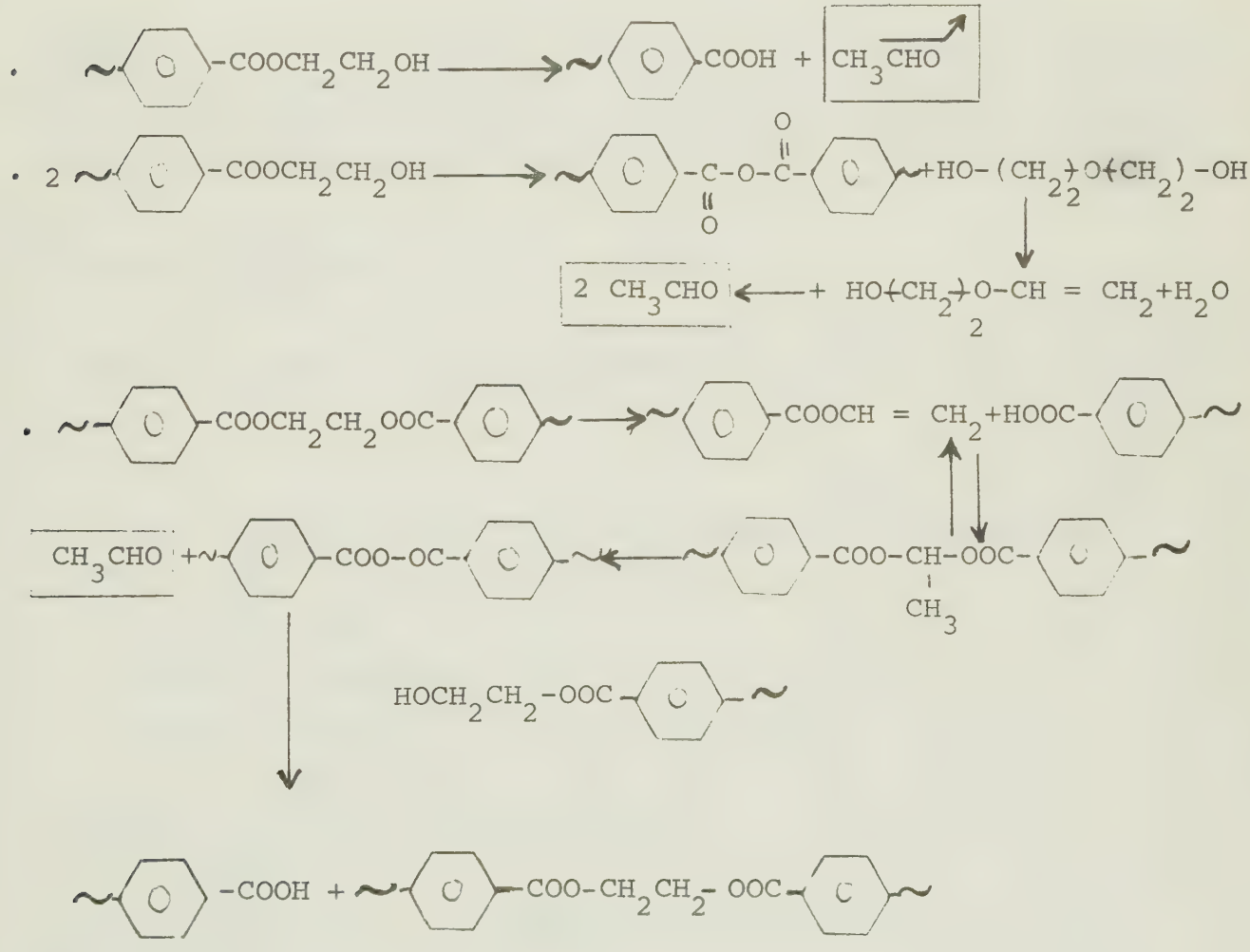
  ou encore par spectrographie Infra-rouge suivant la méthode mise au point par COBBS et BURTON (I7).

- Absorption d'eau après immersion à 25°C pendant une semaine: 0,8 %.

- Solubilité: le P.T.E.G. est bien soluble dans les acides trifluoro et trichloro-acétiques, l'hydrate de chloral et les phénols. Il est légèrement soluble dans des solvants comme le nitrobenzène, les hydrocarbures halogénés en particulier le tétrachloroéthane, et les esters carboxyliques.

3-b Propriétés chimiques - Stabilité thermique

Le polytéréphtalate d'éthylène glycol possède une bonne résistance aux acides minéraux, y compris l'acide sulfurique mais il résiste moins bien aux bases. Sa stabilité thermique est très bonne, néanmoins à haute température, (supérieure à 280°C) de nombreuses réactions de décomposition sont possibles, parmi les principales citons :(I8)



Le principal produit de décomposition est donc l'éthanal.

En présence d'oxygène, la dégradation commence vers 250°C et donne comme principaux produits de décomposition du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau.

Exemple de décomposition sous azote entre 282 et 323°C.

On recueille :

. Un mélange gazeux de composition ⟶ : CO - 8 % ; CO_2 - 8,7 % ; H_2O - 0,8 % ; CH_3CHO - 80,0 % ; C_2H_4 - 2,0 % ; CH_4 - 0,4 % ; C_6H_6 - 0,4 %

. Un produit sublimé qui est un mélange de naphtalène, de bas oligomères et d'esters insaturés du type éthers vinyliques

. Et un résidu noirâtre de masse molaire environ 570 ± I6 dont le spectre infra-rouge montre qu'il s'agit de l'ester méthylique d'un composé aromatique autre que l'acide téréphtalique.

Remarque : Il est possible d'améliorer sensiblement la stabilité thermique du polytéréphtalate d'éthylène glycol en lui incorporant des dérivés de l'acide phosphorique ou du triphénylméthane; les plus employés étant les trialcoyle ou triaryle phosphites.

IV- POLYADIPATE D'ETHYLENE-GLYCOL : P.A.E.G.

$$n\ HOOC\{CH_2\}_4COOH + n\ HO\{CH_2\}_2OH \rightleftharpoons H_2O + H\left[OOC\{CH_2\}_4COO\{CH_2\}_2\right]_n OH$$

II,7 A

- C'est un solide blanc cristallin; pour une masse molaire moyenne de l'ordre de 5000 à 8000 on a :
  - . Point de fusion 47 à 65°C
  - . Point de transition - 46°C
  - . Chaleur de fusion I5,9 à 2I,0 KJ. $mole^{-I}$

- Réseau cristallin monoclinique :

  a = 25,7 Å

  b = 30,7 Å densité d = I,275

  β = I03,8°

- Configuration plane en "zig-zag".

- Le P.A.E.G. possède une bonne résistance aux principaux réactifs chimiques, notamment aux oxydants (air-ozone...) mais il est rapidement hydrolysé par les bases (ammoniac, hydrazine, amines primaires et secondaires...). Son caractère hydrophobe le protège assez bien contre l'action de l'eau. Il possède une excellente stabilité thermique jusqu'à 250°C, au delà de 300°C il se décompose en fonctions acides et vinyles.

- Influence de la stoechiométrie lors de la synthèse : un léger excès d'un des deux groupes fonctionnels en fin de polycondensation a une influence énorme sur la masse molaire finale du polymère.

L'équation de Carothers appliquée au cas de mélanges non stoechiométriques donne pour le degré de polymérisation :

$$\overline{x_n} = \frac{I + r}{2r(I-p)+I-r} \qquad \text{avec} \quad r = \frac{\text{nbre de molécules A-A}}{\text{nbre de molécules B-B}}$$

B-B étant en excès sur A-A

On constate expérimentalement qu'une erreur de I % sur le poids d'acide adipique fait chuter $\bar{x}_n$ de 20 % pour un degré d'avancement de 0,98

- Relation de Mark-Houwink $[\eta] = K.[M]^{\alpha}$ avec $K = 20.10^{-5}\ dl.g^{-1}$ et $\alpha = 0,77$ à 25°C dans le chloroforme(I4

B - CHOIX ET SYNTHESES DES COLORANTS

- CHOIX ET SYNTHESES DES COLORANTS

I - CHOIX DES COLORANTS :

I) Choix des structures : Un colorant, pour être retenu, devra répondre aux critères suivants :

I-a : Critères physiques : Il devra être parfaitement stable thermiquement au moins jusqu'à 290°C et ne pas se sublimer à cette température même sous vide poussé puisqu'il aura a subir cette épreuve lors de la synthèse du copolycondensat. Et la moindre décomposition aurait un effet désastreux sur le résultat final.

- Une bonne solubilité dans le polyester fondu est souhaitable pour faciliter la réaction chimique.

- Le pouvoir colorant devra être le plus élevé possible de manière à introduire des quantités de colorant suffisamment faibles pour qu'elles ne perturbent pas de façon sensible les propriétés du polyester

Remarque : Les qualités, habituellement requises pour les colorants, telles que "solidité lumière" ou "solidités lavages" sont secondaires dans notre cas, car on peut espérer à priori, une amélioration sensible de ces qualités pour le copolycondensat coloré par structure.

I-b : Critères chimiques : - En tant que comonomère, il devra posséder sur sa molécule, deux fonctions réactives en copolycondensation avec les monomères du polyester. Il s'agit là d'une exigence fondamentale car des colorants monofonctionnels stopperaient la croissance des chaines, et des colorants possédant plus de deux fonctions réactives donneraient lieu à des greffages ou même des pontages ; dans un cas comme dans l'autre cela modifierait énormément les propriétés du polyester, ce qui est contraire au but recherché.

- En dehors de ces deux fonctions réactives le colorant devra être, vis-à-vis du polyester et de ses monomères à l'état fondu, parfaitement inerte.

I-c : Critère dimensionnel : Pour modifier le moins possible la cristallinité du polyester, il est fortement souhaitable que le colorant ait une structure très linéaire, l'idéal serait qu'une molécule de colorant incluse dans une chaine de polyester puisse s'inscrire dans une maille du réseau et par conséquent, que ses dimensions transversales ne dépassent pas celles de la maille, soit pour le P.T.E.G. 4,56 Å et 5,94 Å.

Conclusion : Parmi les principales classes de colorants, nous devons éliminer :

- Les colorants azoïques pour leur stabilité thermique insuffisante.
- Les colorants anthraquinoniques car leurs fonctions quinoniques sont réductibles dans le P.T.E.G. fondu ce qui entraîne une dégradation irrémédiable du polyester; de plus leur stabilité thermique est aussi très souvent insuffisante.
- Les pigments de phtalocyanines car impossibles à obtenir sous forme de composés strictement difonctionnels.

Si bien que nous portons notre choix sur les colorants de types suivants :

- Diimides ; principalement les colorants de pérylène
- Imides et imidazoles dérivés d'anhydrides phtaliques
- Pigments de quinacridone et apparentés.
- Pigments de dioxazine

Qui semblent offrir à priori toutes les garanties utiles.

2) Choix des fonctions réactives.

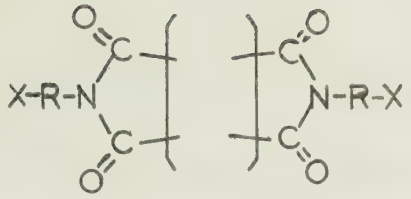
Etant donné le procédé de préparation adopté pour le polytéréphtalate d'éthylène glycol, à savoir une transestérification à partir du téréphtalate de diméthyle et d'éthylène glycol pour donner le téréphtalate de glycol, suivie d'une polycondensation avec élimination d'éthylène glycol, il semble logique de prendre comme fonctions réactives des esters d'alcoyle ou des alcools primaires.

La fonction réactive idéale étant bien entendu un ester d'éthylène glycol.

Remarque : Il n'est évidemment pas exclu à priori de choisir comme fonctions réactives des chlorures d'acides, des amines, des isocyanates... beaucoup plus réactives, mais on modifierait alors beaucoup plus la synthèse du P.T.E.G.

II - COLORANTS DE TYPE DIIMIDE

I) Généralités : De nombreux produits de type imide ou imidazole sont décrits dans la littérature en tant que colorants de hautes solidités, aussi avons nous pensé qu'il serait intéressant de synthétiser des diimides symétriques sur lesquels on pourrait greffer nos fonctions réactives en copolycondensation

Par exemple : 

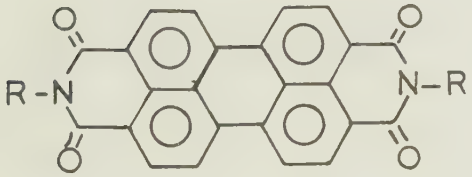
R = Aryle ou Alcoyle

X = Alcool, ester

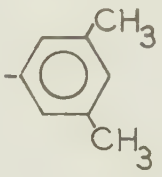
Des colorants de ce type sont d'ailleurs connus et même commercialisés, notamment dans la série du pérylène où on trouve plus de 50 brevets. Les diimides dérivés du pérylène tétracarboxylique sont des pigments orangés à bordeaux qui se caractérisent par une stabilité thermique exceptionnelle, une résistance à la migration parfaite et en général de bonnes solidités à la lumière

Parmi les principaux citons ceux ou:

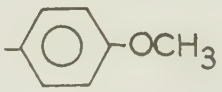
Leur formule générale est :

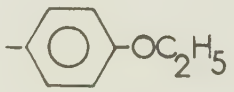


- R est le radical suivant :



: Produit commercialisé par Hoechst sous le nom de Rouge permanent BL et répertorié au Color Index sous CI pigment Red I49.

 : CI pigment Red I90, c'est un écarlate brillant.

 : CI pigment Red I23 :Rouge

- CH_3 : CI pigment Red I79 : Bordeaux

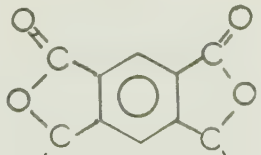
- H : Pérylimide CI pigment Brown 26 commercialisé par Hoechst sous le nom de : Brún Paliogen.

Nous avons donc synthétisé des diimides dérivés du dianhydride pérylène 3,4-9,IO tétracarboxylique en remplaçant : R. par -R-X avec :

R = Aryle, alcoyle

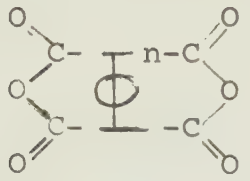
X = Alcool primaire, ester

Mais nous avons également travaillé sur deux autres dianhydrides symétriques :

- L'anhydride pyromellitique : 

- L'anhydride naphtalène I,8-4,5 tétracarboxylique

que nous regrouperons sous la formule générale suivante :



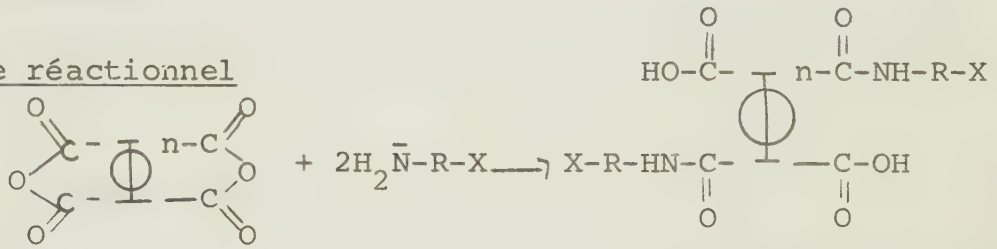
avec
- n = I pyromellitique
- n = 2 Naphtalène
- n = 5 Pérylène

Ces trois dianhydrides sont des produits commerciaux.

2) Synthèse des diimides :

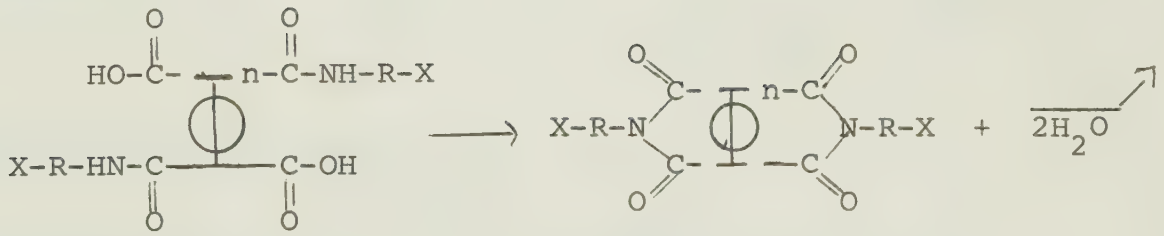
2-a) Mécanisme réactionnel

Ière étape



Réaction de type acide-base, elle sera très facile avec des amines fortement basiques donc
- en série aliphatique : toutes les amines primaires.
- en série aromatique : les amines activées par des substituants à effet mésomère ou inducteur positif en ortho ou para et elle sera plus difficile voir même impossible avec des amines peu basiques.

2ème étape.



Réaction d'élimination : le facteur stérique sera prépondérant et à chaque fois qu'il y aura un substituant encombrant qui génera la cyclisation on s'arrêtera au stade amido-acide.

2-b : Conditions opératoires.

En général on n'isole pas l'amido-acide et les deux étapes se font simultanément en opérant soit :

- En milieu fondu dans un grand excès d'amine (2I)
- En suspension aqueuse sous pression (22)
- En solution dans un solvant organique (23) à haut point d'ébullition.

Les meilleurs résultats ont toujours été obtenus a reflux dans des solvants tels que : Diméthyl-formamide, Nitrobenzène, O.Dichlorobenzène, Trichlorobenzène, N-méthyl-pyrrolidone, ou Quinoleîne,éventuellement en présence d'un catalyseur (acétate ou chlorure de zinc), pendant des temps relativement longs (de 3 à 24 heures).

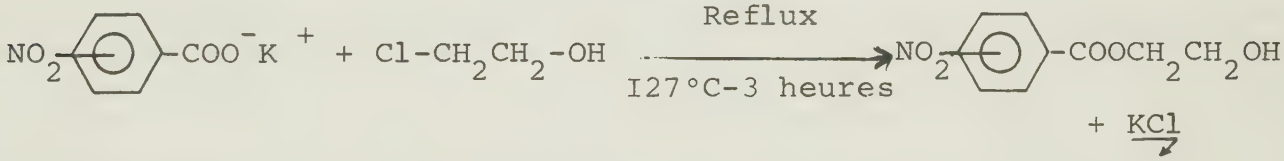
Remarque : Avec la quinoléîne il ne faut pas utiliser le chlorure de zinc car en présence d'un acide il se produit une condensation de Friedel et Crafts.

3) Synthèses de quelques amines particulières :

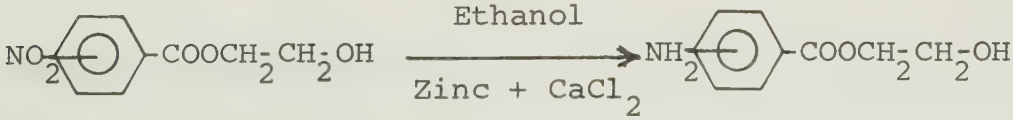
De nombreuses amines du type H_2N-R-X où: X représente une fonction alcool primaire ou une fonction ester nous ont été fournies par P.C.U.K. néanmoins, nous avons dû synthétiser les amines suivantes :

3-a : Amino-3 benzoate d'éthyle; on l'obtient très facilement par estérification directe de l'acide m.amino benzoîque dans l'éthanol, avec comme catalyseur l'ácide sulfurique.

3-b : Amino-3 (et-4) benzoate de glycol : on les obtient par action de la chlorhydrine du glycol sur le sel de potassium du nitro acide correspondant :

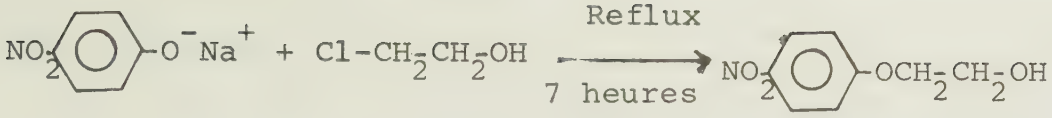


puis réduction du groupe nitro :

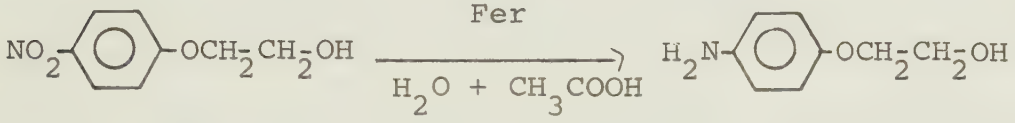


3-c : p. (β hydroxy-éthoxy) aniline : on l'obtient de même à partir du p.nitro phénol.

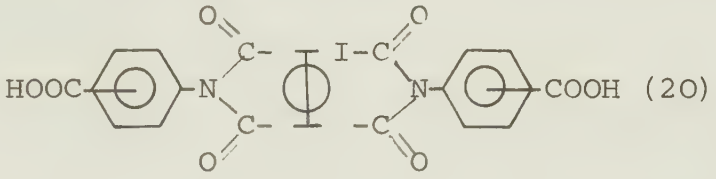
Réaction de Williamson :



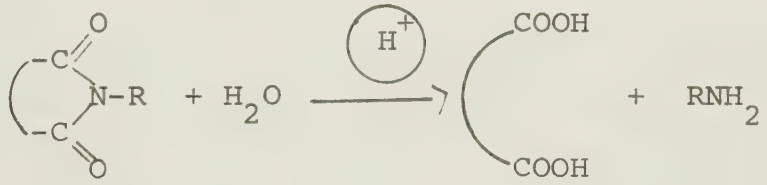
Suivie d'une réduction de Béchamp :

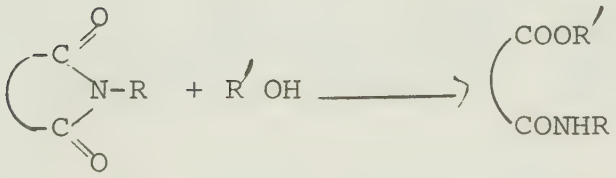


Remarque : Vu les problèmes que posent l'estérification d'un amino acide, il semblait à priori plus simple de synthétiser le diimide sous forme diacide puis d'estérifier ce colorant; en fait c'est une voie que nous avons dû abandonner après quelques essais ; d'ailleurs Gitis avait déjà signalé qu'il était impossible d'estérifier les produits du type :



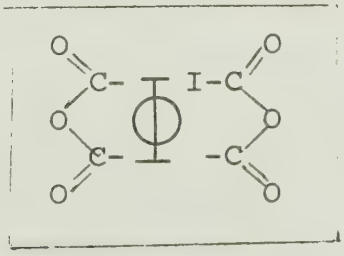
car les imides donnent facilement des réactions de coupures en milieu acide ou en milieu alcoolique.



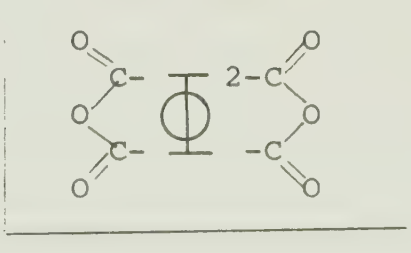


Il en est de même pour le passage du phénol à l'éther de glycol.

4) Diimides obtenus à partir de :



et



4-a : Synthèses :

Nous avons toujours opéré à reflux dans le diméthyl formamide en présence de chlorure de zinc comme catalyseur. Ce solvant nous a donné satisfaction dans tous les cas du fait que les deux anhydrides et toutes les amines utilisées y sont solubles alors que les diimides sont insolubles à froid.(donc séparation aisée et purification pratiquement inutile; en général de simples lavages suffisent.)

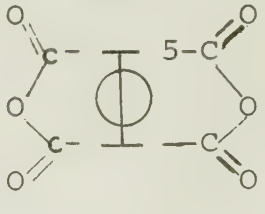
Nous donnons dans le tableau 2 la liste des amines utilisées et des diimides obtenus avec chaque dianhydride, en précisant pour chaque produit le rendement de la réaction et sa couleur en solution dans du polyester à l'état fondu (l'aspect d'une poudre ne permettant pas de tirer une conclusion valable quant à l'utilisation du produit).

Remarques : - Les rendements sont un peu plus élevés pour les diimides du naphtalène probablement à cause d'une solubilité plus faible dans le diméthyl formamide.

- Dans une même série, les rendements trouvés expérimentalement sont en accord avec les prévisions que l'on aurait pu faire en fonction de la basicité des différentes amines, sauf dans les cas de substituants encombrants en ortho de l'amine et qui gênent la cyclisation.

4-b : Propriétés : Ces produits possèdent dans l'ensemble une remarquable stabilité thermique, même à l'air libre (aucune dégradation à 300°C) et fondent au dessus de 350°C. Ils sont peu solubles dans les solvants classiques mais bien solubles dans le polyester fondu et dans l'acide sulfurique. Malheureusement, ces produits ont un pouvoir colorant si faible que l'on serait obligé d'en utiliser des quantités beaucoup trop importantes (de l'ordre de 5 % de la masse de polyester) pour obtenir une coloration correcte Nous avons donc renoncé à étudier la copolycondensation sur ces produits.

5) DIIMIDES OBTENUS A PARTIR DU DIANHYDRIDE PERYLENE 3,4-9-IO TETRACARBOXYLIQUE.



5-a : Synthèse : Elle est plus délicate que celle des diimides précédents car ce dianhydride est très peu soluble dans les solvants précités sauf peut-être la quinoléîne au reflux. Ceci pose des problèmes pour la synthèse mais aussi et surtout pour la purification car la seule méthode valable pour éliminer le dianhydride n'ayant pas réagi consisterait à le faire passer en solution aqueuse sous forme de tétrasel de sodium par chauffage dans une solution de soude (solution brunâtre très fluorescente dans le vert) mais dans ces conditions on risque fort d'hydrolyser les fonctions imides.

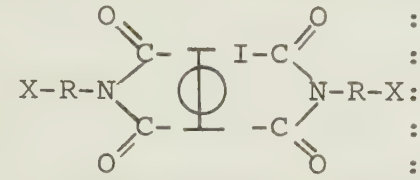
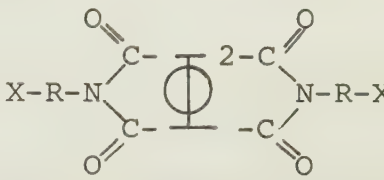
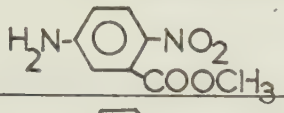
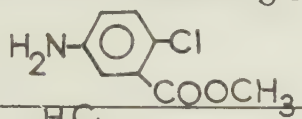
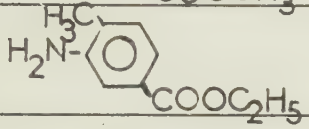
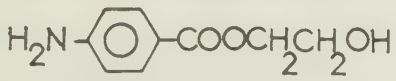
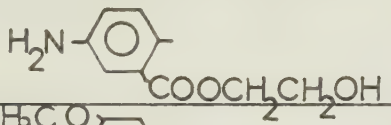
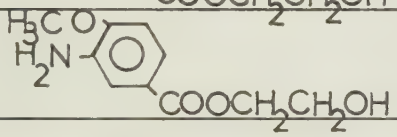
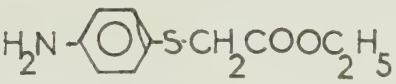
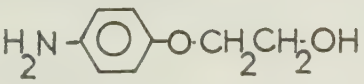
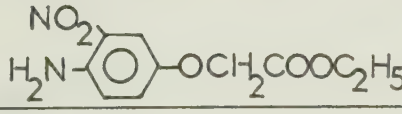
$H_2N - R - X$				
	Couleur	Rdt %	Couleur	Rdt %
	Jaune canari	79	Rose chair	83
	Jaune vif	IO		
	Jaune vert	20		
	Rose pâle	36		
	Jaune pâle	74	Ocre pâle	78
	Jaune	50	Brun	66
	Gris clair	20		
	Jaune clair	4I	Gris pâle	64
$H_2N-CH_2CH_2OH$	Jaune d'or brillant	26	Jaune vert	33
			Rose clair	74
	Jaune vert	70	Jaune très vert	58
			Orangé	59

Tableau 2

On pallie cet inconvénient en s'imposant d'obtenir un rendement quantitatif.
Après plusieurs essais en milieu aqueux sous pression et en divers milieux solvants nous avons trouvé que cette condition n'était remplie qu'en opérant dans la quinoléïne au reflux pendant un temps suffisamment long (IO à 24 h) en présence d'un grand excès d'amine avec un peu d'acétate de zinc comme catalyseur. Un simple lavage à l'eau chaude en milieu acide suffit alors à éliminer l'excès d'amine.

Nous donnons dans le tableau 3 la liste des produits obtenus.

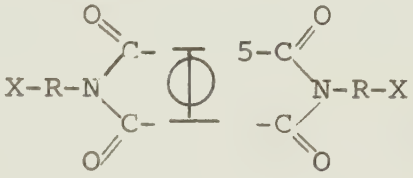
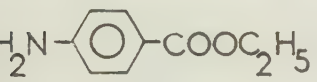
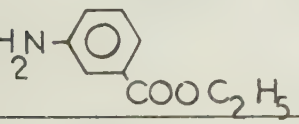
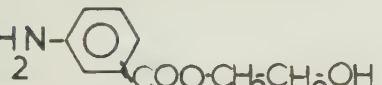
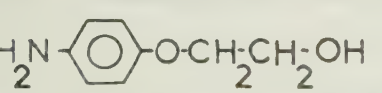
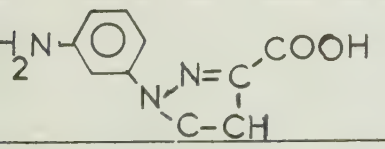
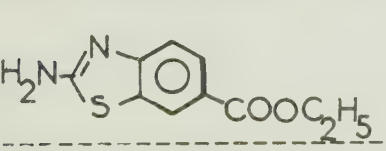
Amines de départ H_2N-R-X	Rdt. %	 Couleur de		
		La solution sulfurique	Sulfurique	Dans le Polyester fondu
$H_2N-CH_2-CH_2-OH$	98,5	Mauve Fluorescence Rouge vif intense	Bordeaux	Orangé
	85	Violet Fluorescence Rouge	Rouge carmin	Orangé
	92	Violet-bleu Fluorescence Rouge violant	Rouge carmin	Orangé
	99,5	Mauve très bleu Fluorescence Mauve	Rouge	Orangé
	50	Rouge bleuté	Rouge	Orangé
	99	Mauve non Fluorescente	Rouge écarlate	Orangé
	80	Rouge bleuté Fluorescence Rouge	Rouge	Orangé
	48	Mauve Fluorescence Rouge	Bordeaux	Orangé

Tableau 3

Remarques : - sulfurique : signifie précipité obtenu par addition d'eau à la solution sulfurique.

- La fluorescence rouge des solutions sulfuriques sous une lampe à U.V. est caractéristique des diimides, en effet le dianhydride donne une solution sulfurique rouge présentant une fluorescence orangée.

5-b : Propriétés : Ces produits sont tous des pigments de "hautes solidités" caractérisés par :

. Une excellente stabilité thermique : en Analyse Thermique Différentielle nous n'avons constaté aucune décomposition notable avant 450 à 500°C suivant les produits.

. Une solubilité quasiment nulle dans les solvants classiques, excepté l'acide sulfurique.

. Un pouvoir colorant très élevé, dû essentiellement au motif pérylène tétracarboxylique (24) (voir § suivant)

5-c : Absorption visible : influence des substituants -R-X

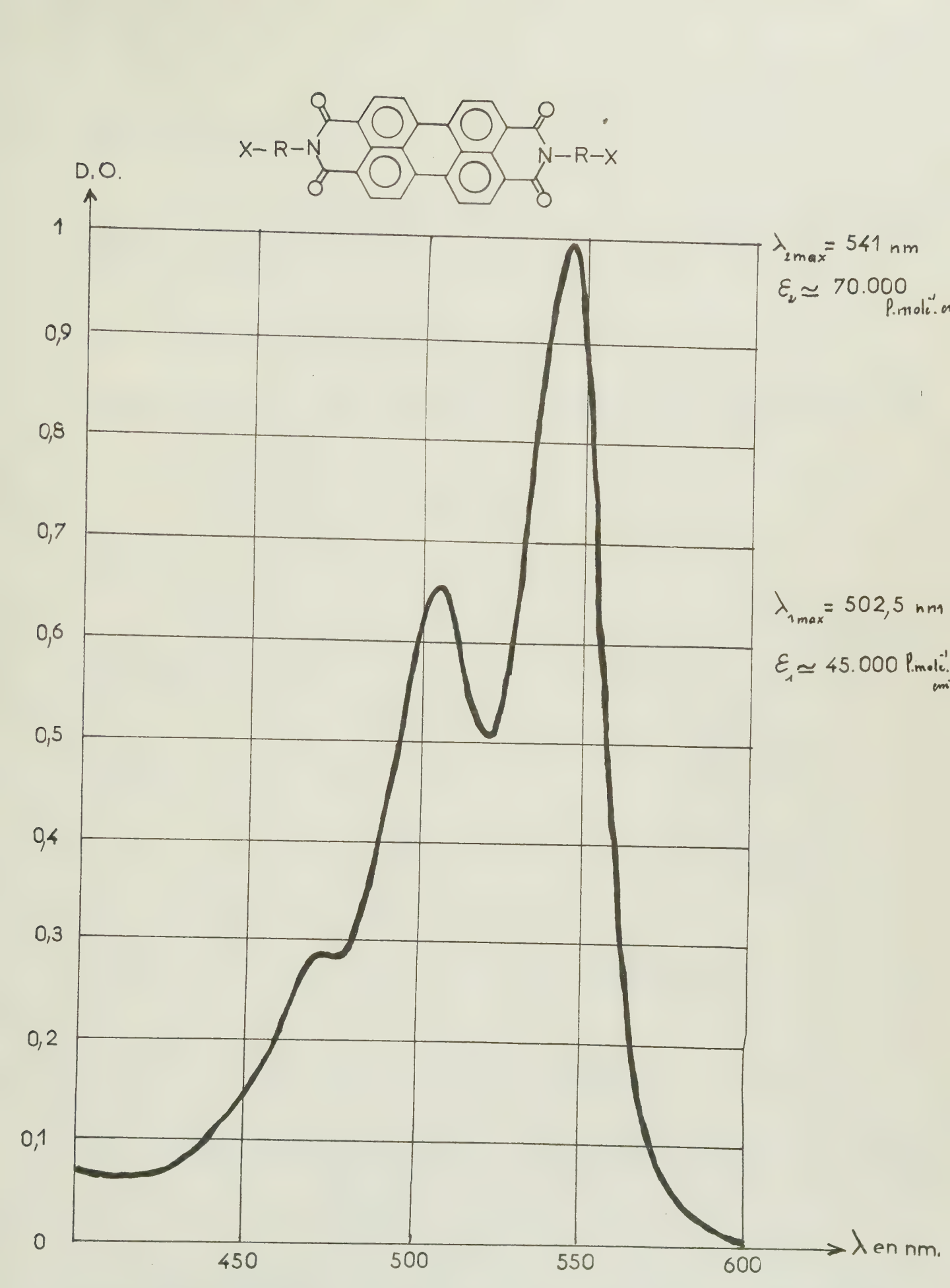
Pour chacun de ces colorants, nous avons tracé le spectre d'absorption visible de 350 à 650 nm. à partir de solutions à IO $mg.l^{-1}$ dans l'O.chlorophénol. Tous les spectres sont remarquablement semblables (voir fig.2).

Remarques : - Le spectre du dianhydride en solution dans l'O.chlorophénol présente la même allure mais légèrement décalée vers les faibles longueurs d'onde (premier maximum à 530 nm, second maximum à 490nm)

- Nous avons tracé ces spectres d'absorption en solution dans d'autres solvants, et nous avons retrouvé à chaque fois la même courbe d'absorption plus ou moins décalée dans le spectre :
Exemple : dans l'acide sulfurique λ max. = 596 nm

" le diméthyl sulfoxyde λ max. = 525 nm

et ce qui est plus remarquable c'est que quelque soit le solvant (y compris le polyester) on ne constate aucune influence des substituants R X aussi bien sur les valeurs de λ max que sur les valeurs de ε molaire (ce qui n'exclu pas qu'ils puissent jouer un rôle fondamental dans le cas du pigment). Il est donc inutile de chercher d'autres nuances de colorants en faisant varier -R X c'est pourquoi nous nous sommes limités aux exemples précédents.



Spectre d'absorption visible des colorants dérivés du pérylène en solution à IO mg. l^{-1} dans l'O.Chlorophénol.

6) Analyse des diimides :

Elle est rendue difficile par l'insolubilité de ces produits; en pratique la spectrographie Infra-rouge et l'analyse élémentaire suffisent, mais on peut vérifier leur pureté par chromatographies sur couches minces.

6-a : Etude par spectrographie Infra-rouge.

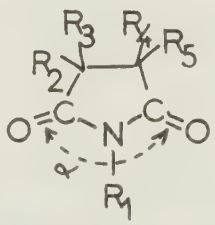
Les fonctions imides sont très faciles à identifier par les bandes de valence des carbonyles correspondant aux élongations :

- symétrique ν_s (forte)
- antisymétrique ν_{as} (faible)

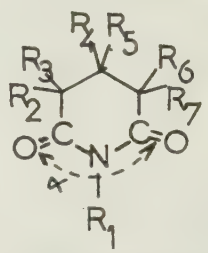
Elles se situent dans la zone I650-I900 cm^{-I}

Fayat et Foucaud ont montré que pour un cycle imidique donné l'écartement entre ces deux bandes de valence est remarquablement constant et dépend uniquement du couplage entre les deux carbonyles (25)

Exemples :



Cycle pentagonal



Cycle hexagonal

Quels que soient les substituants on a :

- $\Delta\nu = |\nu_s - \nu_{as}| \simeq 65\ cm^{-I}$ pour un cycle pentagonal
- et $\simeq 30\ cm^{-I}$ pour un cycle hexagonal

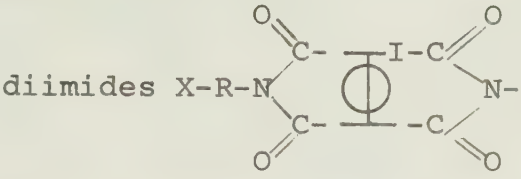
ce qui se vérifie parfaitement sur l'ensemble de nos diimides.

D'autre part, toujours d'après Fayat et Foucaud, le rapport des intensités des deux bandes est lié à l'angle α par la relation

$$\frac{Aas}{As} = tg^2(\alpha/2)$$

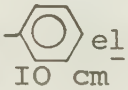
En appliquant cette relation à nos résultats expérimentaux, nous avons trouvé $\alpha \simeq$ I40° pour les diimides dérivés de l'anhydride pyromellitique, et $\alpha \simeq$ I05 à II5° pour les autres diimides (cycles hexagonaux).

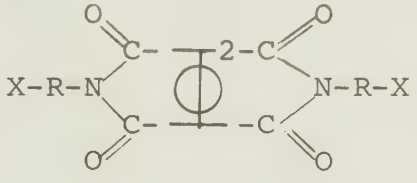
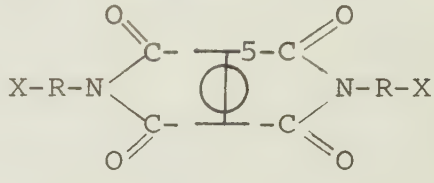
Quant aux substituants, ils influent essentiellement par leurs effets électroniques sur les positions des bandes et peu sur leurs intensités.

Exemples : - diimides  (cycles pentagonaux) (voir fig.3)

Il y a dédoublement de la bande ν_{as} par résonance de Fermi.

Il est à noter que $\nu_s > \nu_{as}$ et que c'est la bande antisymétrique qui est la plus intense; il s'agit d'un phénomène assez rare qui est confirmé par Katritzky. (26)

Influence de X dans le cas ou R =  elle est très faible sur la position des bandes (de l'ordre de IO cm^{-1} maximum).

- Diimides  et 

(Cycles hexagonaux) (Voir fig.4)

Conclusion : Pour les trois dianhydrides considérés, il n'y a aucune confusion possible entre les spectres des anhydrides et ceux des diimides.

6-b Analyses élémentaires - Chromatographies sur couches minces :

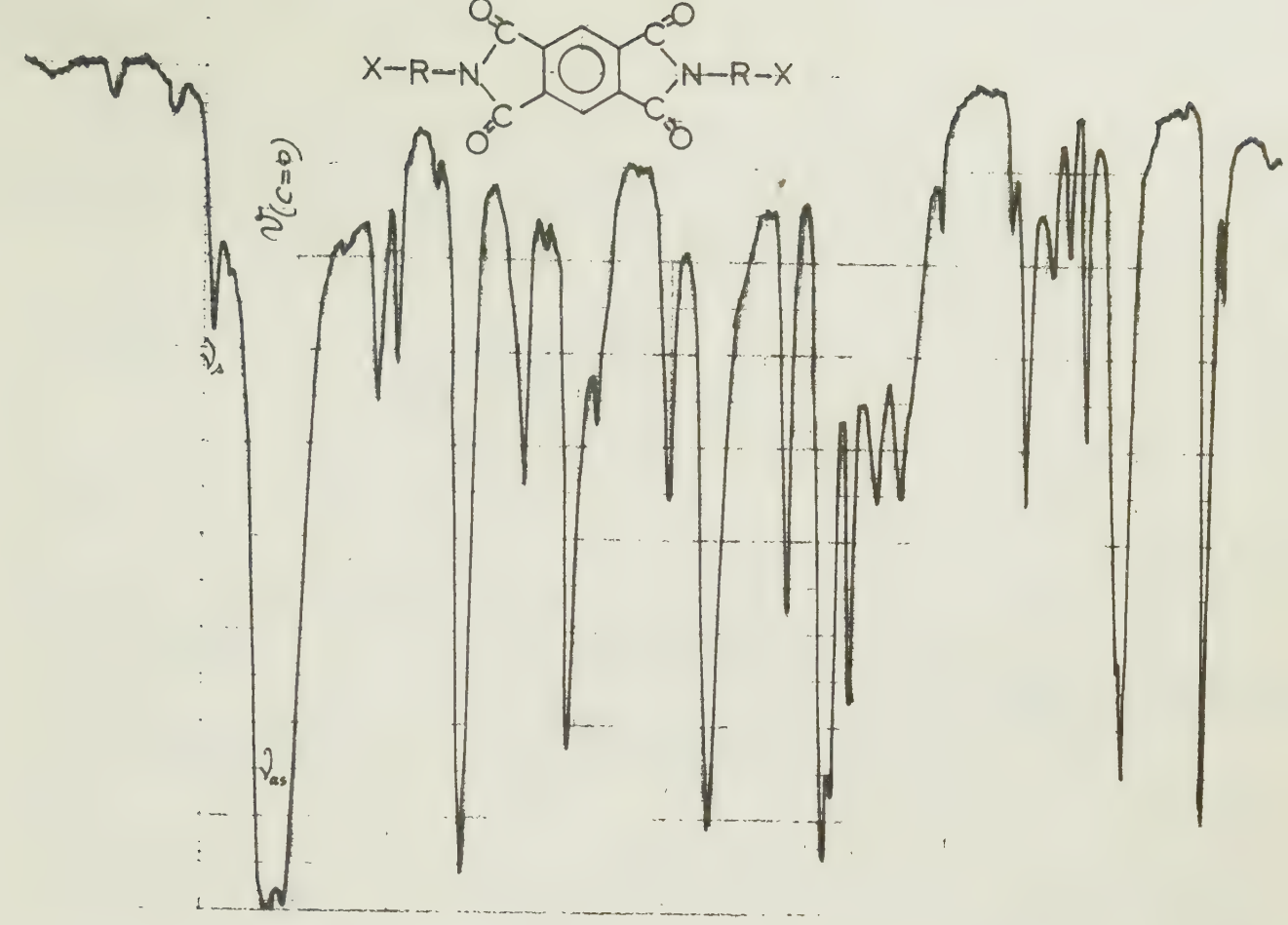
Elles confirment dans tous les cas les études par spectrographie infra-rouge - Les chromatographies sur couches minces de silice (support en verre) avec l'acide formique comme éluant permettent de vérifier l'absence du dianhydride de départ.

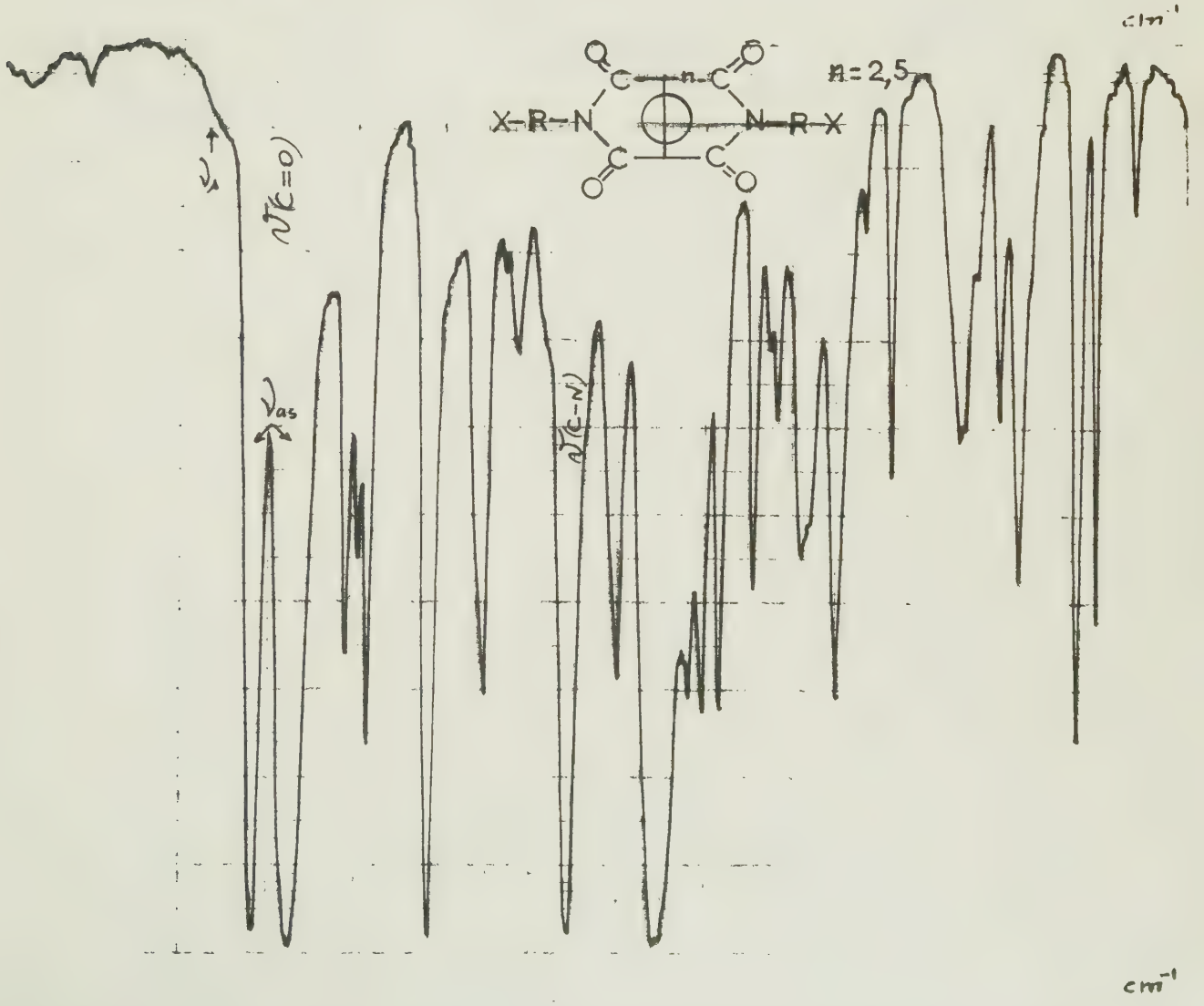
- Les valeurs trouvées pour C,H,N en analyse élémentaire sont parfaitement compatibles avec les valeurs calculées.

7) CONCLUSION : Liste des colorants utilisables en copolycondensation.

- Nous éliminons tous les dérivés des anhydrides pyromellitique et naphtalène-tétracarboxylique pour leur manque de pouvoir colorant.

- Parmi les dérivés du pérylène nous avons vu qu il était inutile de multiplier les exemples, nous en avons donc sélectionné quatre qui diffèrent les uns des autres par leurs fonctions réactives.

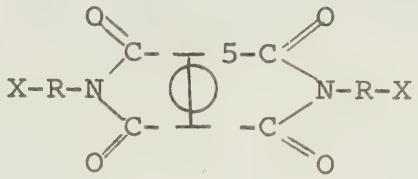




Spectres d'absorption Infra-rouge des diimides. (Pastilles de KBr)

et également leur solubilité dans le polyester fondu.

ce sont :



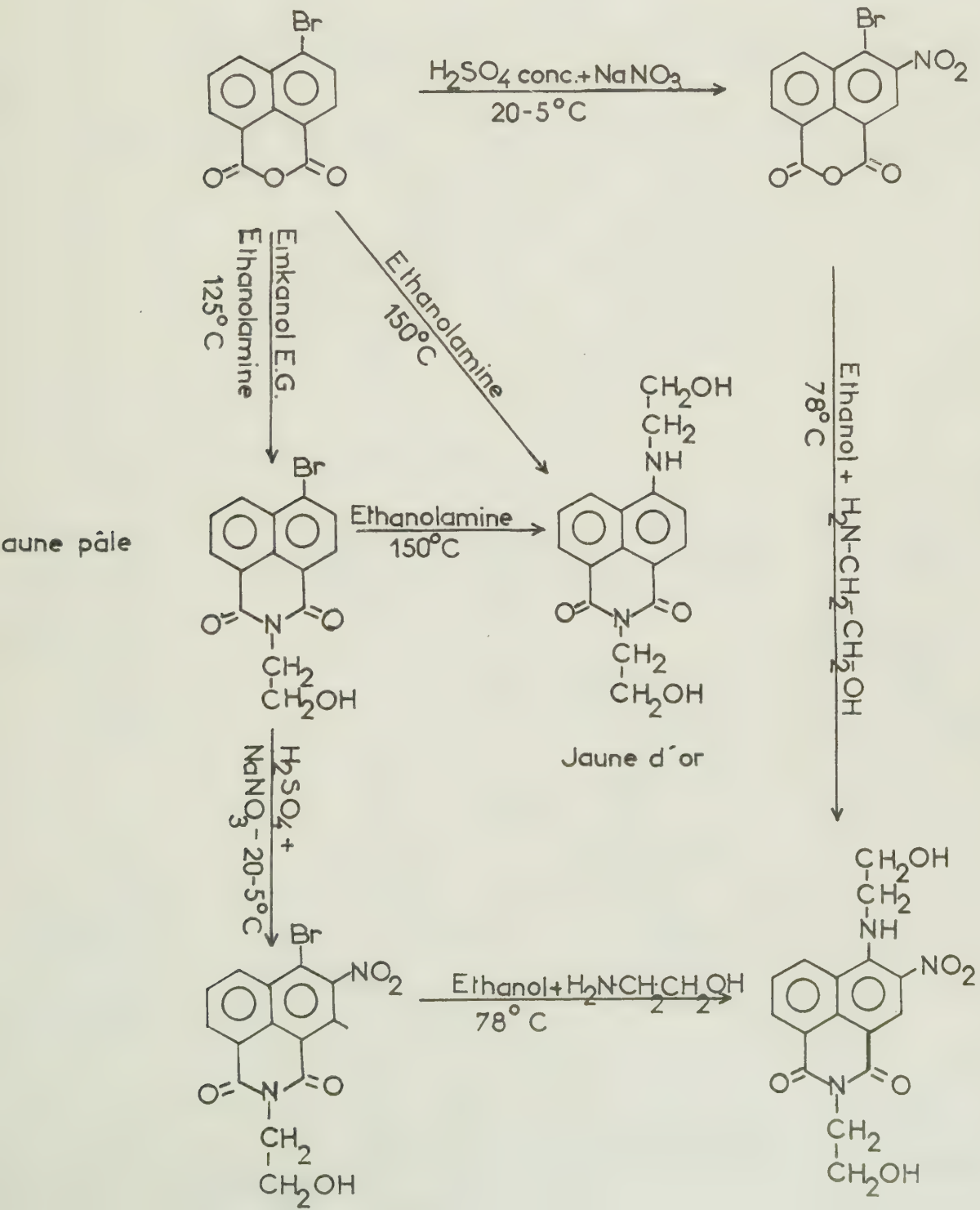
avec R - X		
$-CH_2CH_2OH$	Colorant N° I	Fonctions réactives : alcools
$-C_6H_4-OCH_2CH_2OH$	Colorant N° 2	
$-C_6H_4-COOC_2H_5$	Colorant N° 3	Fonctions réactives : esters
$-C_6H_4-COOC_2H_5$	Colorant N° 4	

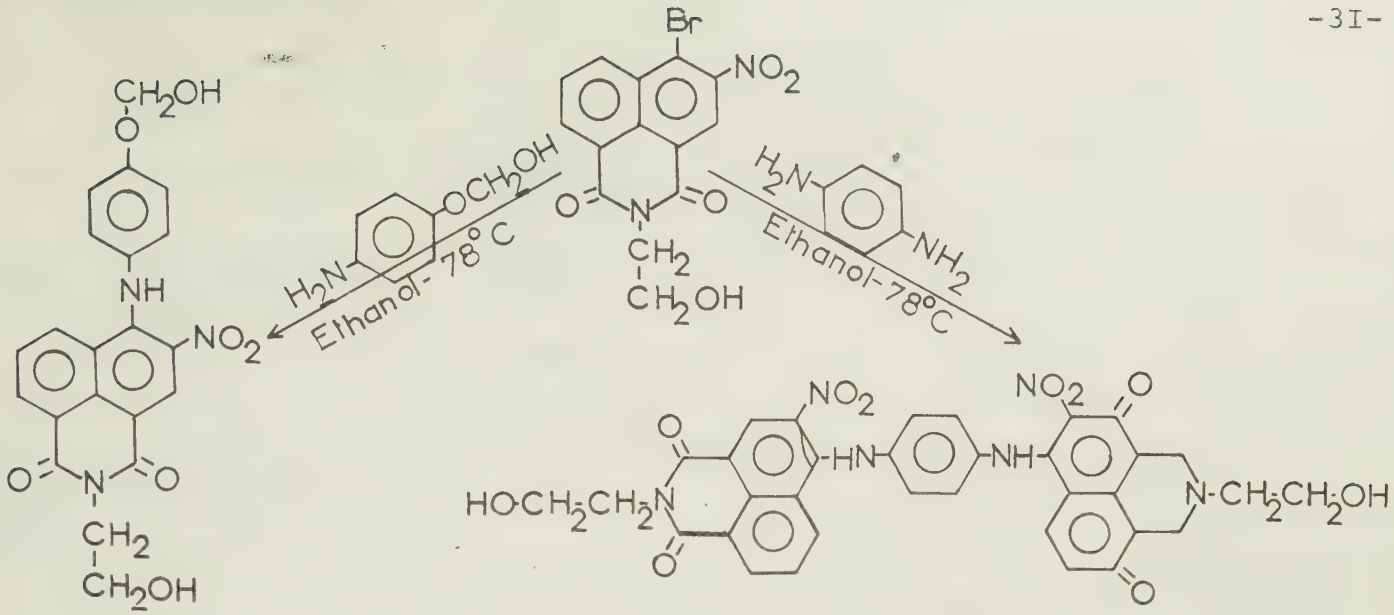
III - Colorants dérivés : { de l'anhydride bromo-4, naphtalique
de l'anhydride amino-4, naphtalique

Par condensation avec une monoamine on obtiendra un colorant monoimide (par analogie aux diimides précédents) et par condensation avec une ortho-diamine on obtiendra un colorant de type benzimidazole substitué.

I) Synthèse des monoimides

I-a Colorants dérivés de l'anhydride bromo-4 naphtalique (27)

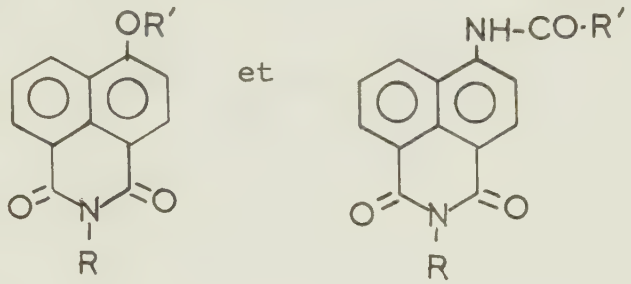




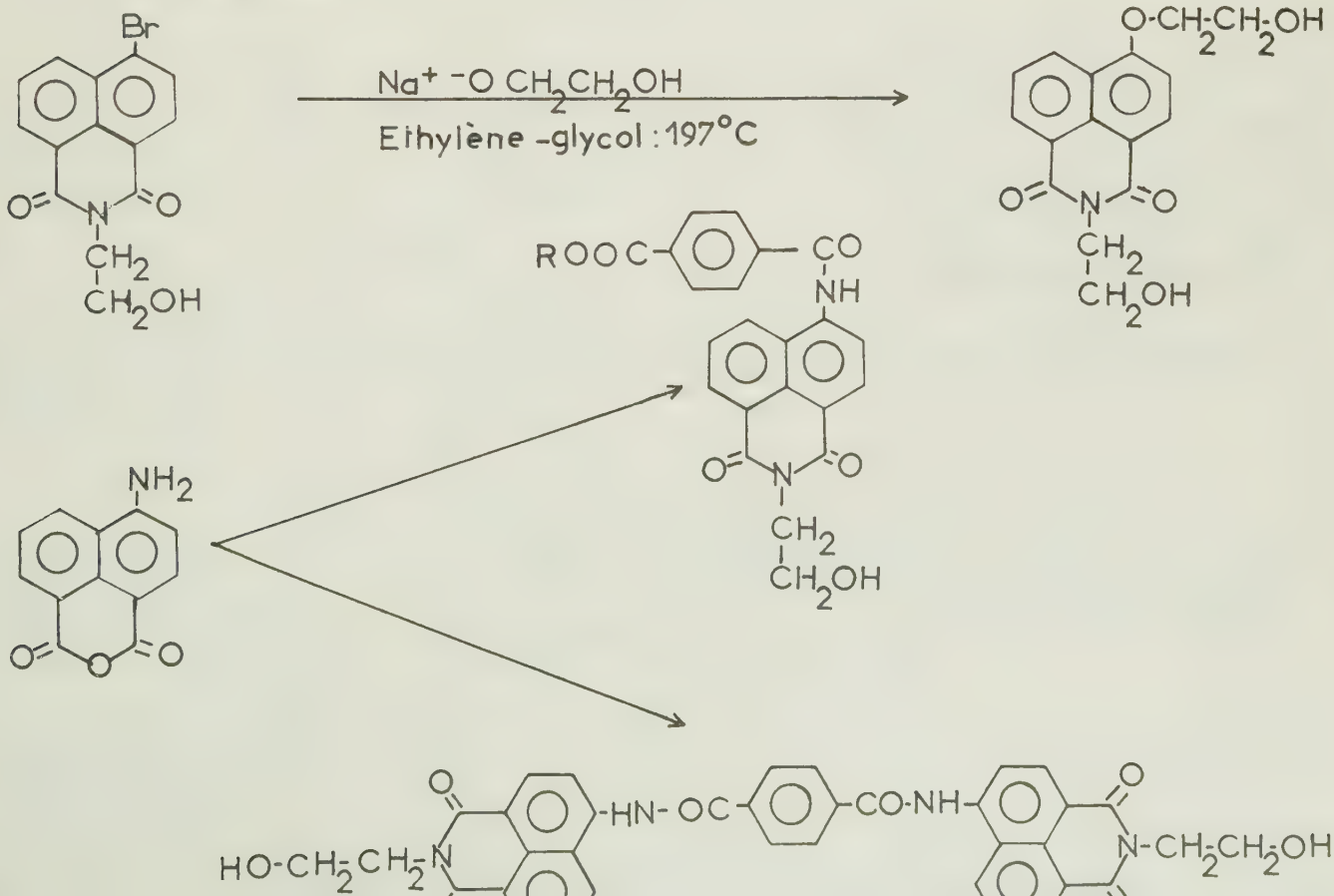
I-b) Azurants optiques dérivés des deux anhydrides étudiés.

Deux structures d'azurants optiques dérivés d'anhydrides naphtaliques sont décrites par Lenoir et Venkataraman (28)

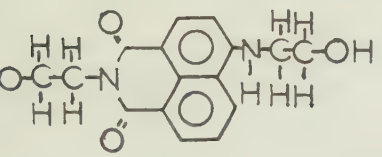
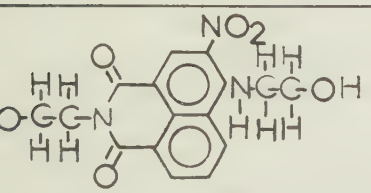
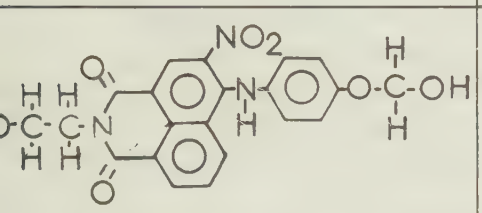
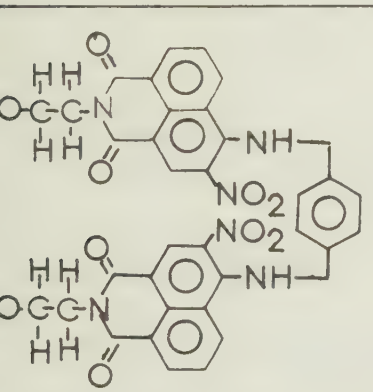
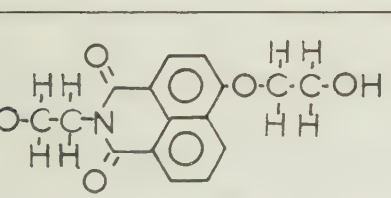
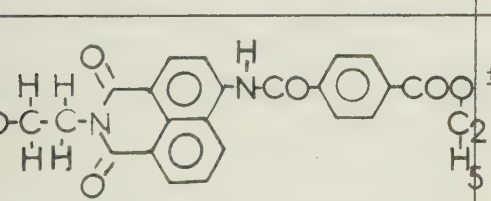
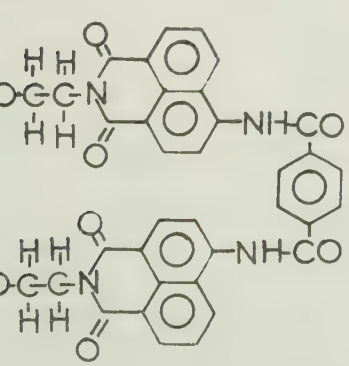
Ce sont :



d'où les possibilités suivantes:

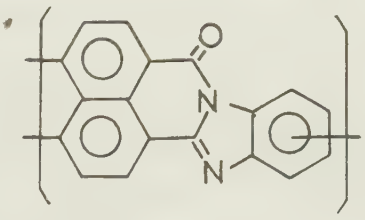


c) Produits obtenus

Formule	Couleur dans le Polyester	Solution Sulfurique	Remarques
	Jaune vert fluorescence vert intense	Jaune fluorescence Jaune vert	.Très soluble dans les solvants usuels, et dans le polyester fondu. .Point de fusion F = 220°C .Très stable dans le polyester fondu
	Jaune d br non fluorescent	Jaune non fluorescente	.Bien soluble dans les solvants usuels .Stabilité thermique insuffisante, décomposition rapide dans le polyester fondu.
	Jaune non fluorescent	Jaune non fluorescente	Idem
	Orangé non fluorescent	Brune non fluorescente	Idem
	Blanc fluorescent bleu clair intense	Jaune pâle fluorescence Jaune vert	.Très soluble dans les solvants classiques : Alcool, acétone, ether... fluorescence bleue intense sous une lampe U.V .Bonne stabilité dans le polyester fondu.
	Blanc fluorescence bleu intense	Jaune fluorescence jaune très vert	Idem Stabilité thermique insuffisante.
	Brun clair fluorescence bleu intense	Jaune fluorescence jaune-vert	Idem Excellente stabilité dans le polyester fondu.

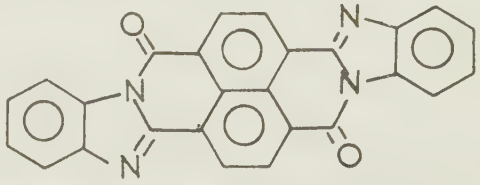
2) SYNTHESE DES COLORANTS DE TYPE NAPHTOYLENE-BENZIMIDAZOLE

2-a Généralités Formule générale :



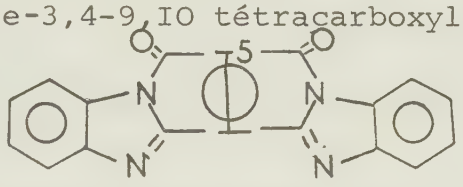
De nombreux colorants de ce type sont connus, en particulier les dérivés de l'anhydride naphtalène-I,8-4,5 tétracarboxylique: par exemple l'orangé de périnone (29).

ou Trans-bis-naphtoylène benzimidazole



L'isomère Cis étant le rouge de périnone ; ce sont des pigments de hautes solidités utilisés surtout dans les peintures ou pour colorer le polychlorure de vinyle.

On connaît également quelques dérivés semblables à partir du dianhydride pérylène-3,4-9,10 tétracarboxylique (30)

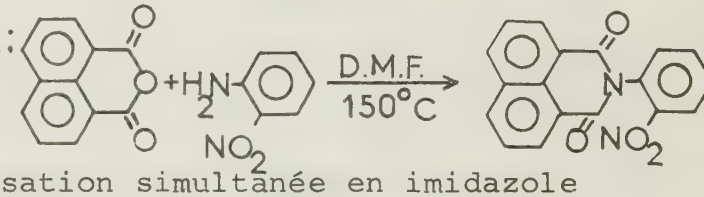


→ Cis et Trans Violet à Bleu

mais nous n'avons trouvé aucune référence sur les dérivés de l'anhydride bromo-4 naphtalique.

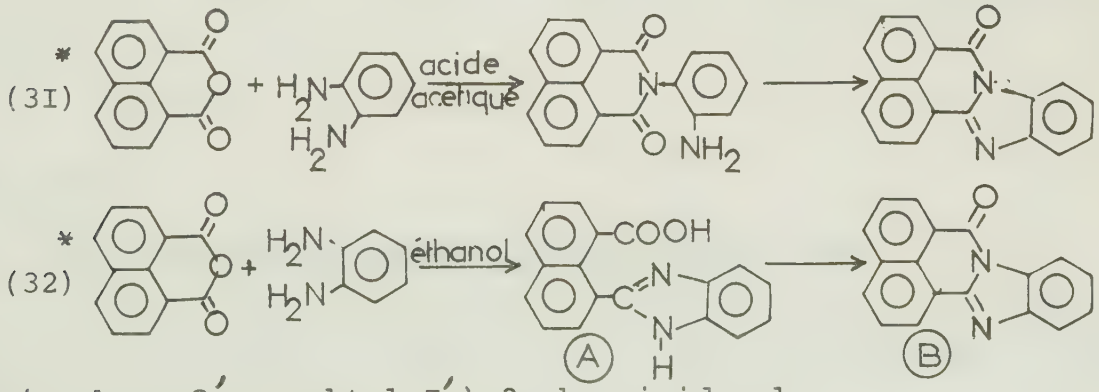
2-b Synthèse

α) A partir d'une O.nitro-amine:



puis réduction du nitro et cyclisation simultanée en imidazole

β) A partir d'une O. diamine Dans ce cas deux mécanisme réactionnels sont possibles :

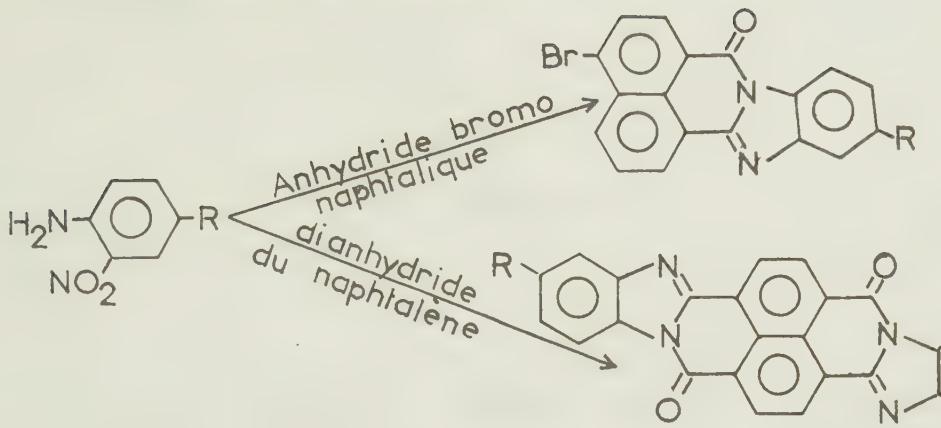


(A) = (carboxy-8′, naphtyl-I′)-2, benzimidazoles

(B) = (naphtoylène-I′-8′)-2 benzimidazoles

2-c Produits obtenus :

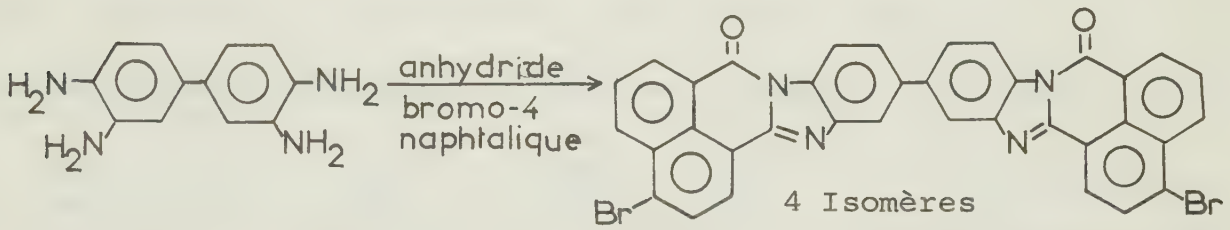
α) A partir d'O.nitro amines



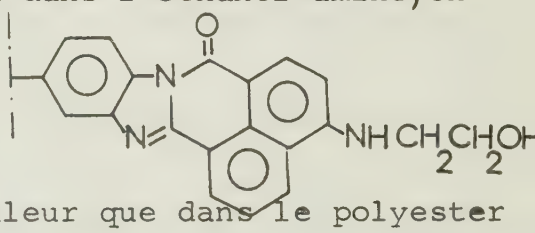
avec R = $-OCH_3$; -COOH

par cette méthode les rendements sont médiocres et les produits obtenus impurs.

β) A partir d'O.diamines : Les rendements sont meilleurs et les produit obtenus sont purs, mais on multiplie par deux le nombre d'isomères possibles.



puis nous avons effectué sur ce produit une substitution du brome par $-NH-CH_2-CH_2OH$ en le chauffant à reflux dans l'éthanol-amine, on obtient le colorant suivant :



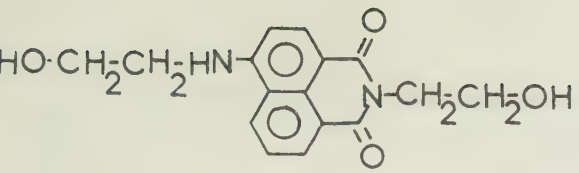
qui présente les mêmes caractéristiques que le précédent, poudre couleur brique donnant une solution jaune dans l'acide sulfurique qui par addition d'eau laisse précipiter un produit jaune d'or (même couleur que dans le polyester fondu).

3) CONCLUSION :

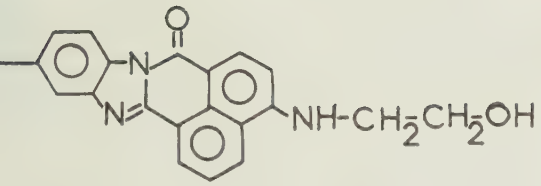
3-a : Colorants utilisables en copolycondensation

Le seul critère à prendre en considération est la stabilité (thermique et chimique) dans le polytéréphtalate d'éthylène glycol fondu.

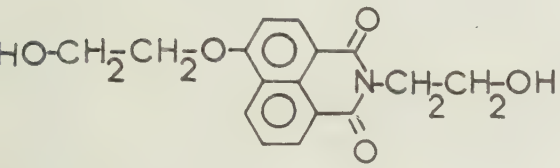
Seulement deux colorants et deux azurants optiques donnent satisfaction ce sont :



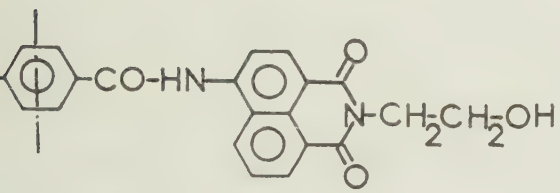
Colorant N° 5 : Jaune très vert et très fluorescent dans le polyester.



Colorant N° 6 : Jaune d'or légèrement fluorescent



Azurant N° I : Incolore - fluorescence bleue intense sous une lampe U.V.



Azurant N° 2 : Idem

3-b Propriétés : Ces produits sont caractérisés par :

- Une stabilité thermique excellente, l'analyse thermique différentielle montre
  - . Pour le colorant N°5 un point de fusion à 2I9°C et une lente dégradation au delà de 280°C.(fig.5)
  - . Pour le colorant N°6 aucune modification sensible avant 380°C
  - . Pour l'azurant N°I un point de fusion à I67°C et aucune décomposition avant 230-260°C.
  - . Pour l'azurant N°2 aucune modification avant 245°C puis très lente décomposition au-delà.

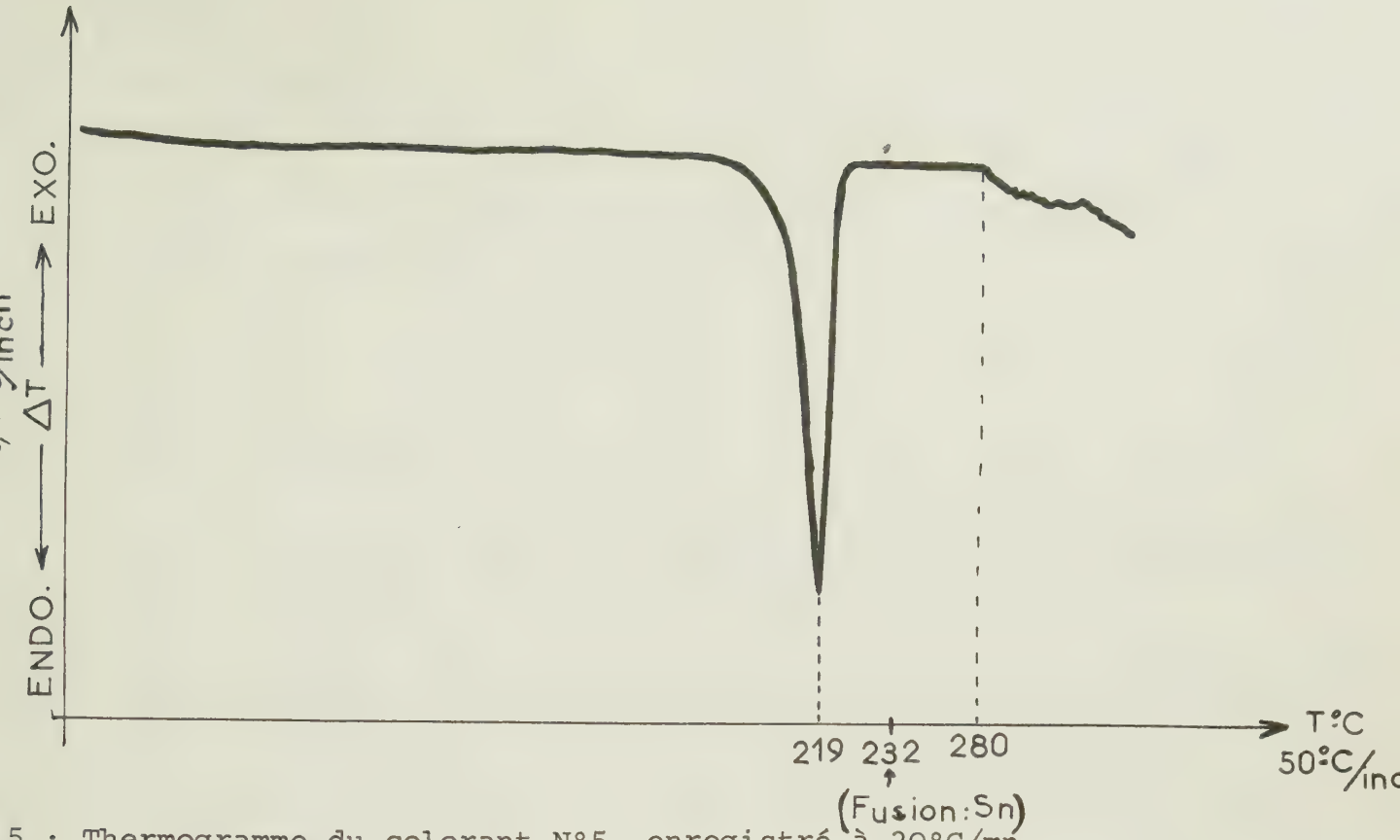
- Une bonne solubilité dans les solvants classiques (alcools, acétone éther, diméthyl formamide etc...) sauf pour le colorant N°6 où l'on retrouve une insolubilité comparable à celle des pigments dérivés du pérylène.

- Un pouvoir colorant moyen pour les deux colorants.

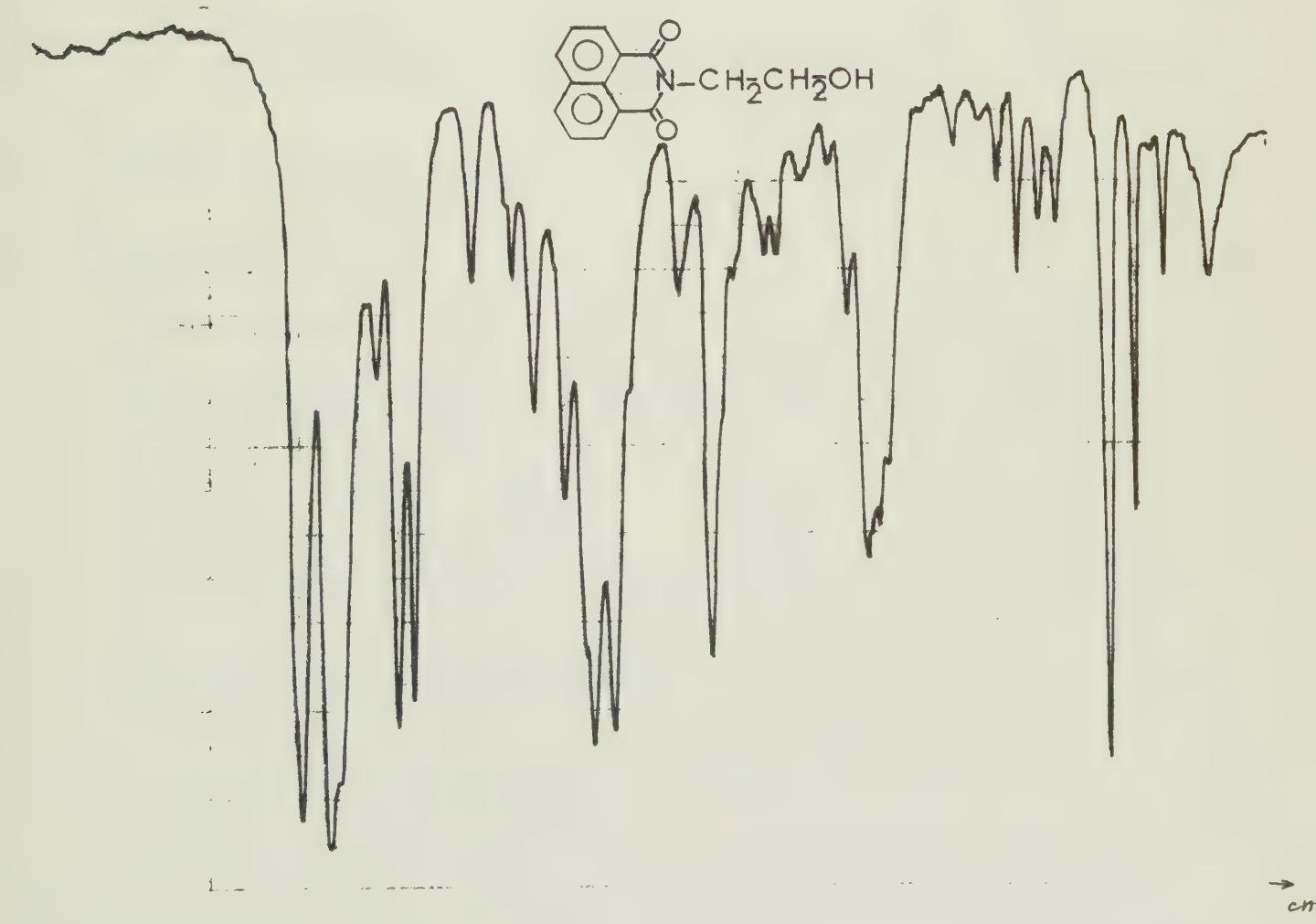
3-c Spectres d'absorption (U.V) visible

- Pour le colorant N°5 : on observe un maximum d'absorption à 440 nm avec ε_{440} = I5.500 l. mole^{-I}. cm^{-I} dans l'O.Chlorophénol

- Pour le colorant N°6 : on observe un maximum d'absorption entre 4I0 et 430 nm avec ε = 35 000 l. mole^{-I}. cm^{-I} dans l'O.Chlorophénol



5 : Thermogramme du colorant N°5, enregistré à 20°C/mn.



: Spectre infra-rouge des naphtyl -imides.

-Pour l'azurant N°I - Pas d'absorption en visible deux maximums d'absorption en U.V. à 330 nm et 345 nm } $\varepsilon = 9300$ l.mole^{-I}. cm^{-I}
et un autre pic à 280 nm (en solution dans le méthanol.)

-Pour l'azurant n°2 - Idem

3-d Analyses

- Par spectrographie infra-rouge

. Pour les imides nous avons refait la même étude que précédemment pour les cycles imidiques héxagonaux et nous avons retrouvé exactement les mêmes conclusions (cf. fig.6)

. Pour les naphtoylènes benzimidazoles, là encore la caractérisation est aisée grâce à la bande de valence du carbonyle à I700 cm^{-I} (F) et la bande de valence de l'imine >C=N-C à I620 cm^{-I} (m)

- Par chromatographies sur couches minces on vérifie l'abscence d'anhydride de départ.

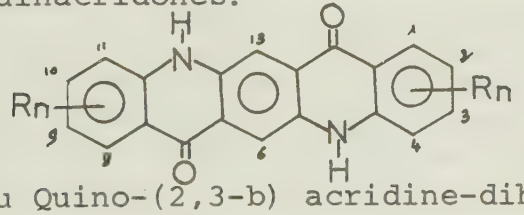
- L'analyse élémentaire confirme la pureté de tous ces produits.

IV - PIGMENTS DE QUINACRIDONE.

I) Généralités :

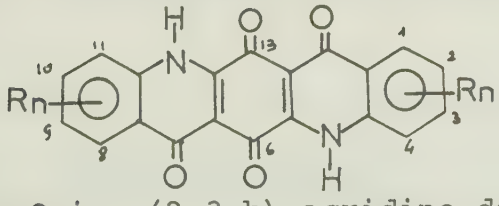
Nous nous sommes intéressés à trois types de quinacridones

. Les trans-quinacridones linéaires appelées plus simplement Quinacridones.



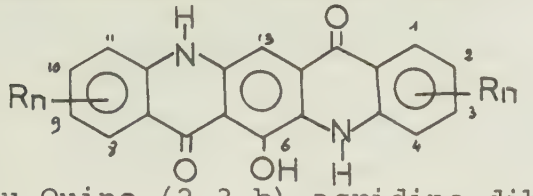
ou Quino-(2,3-b) acridine-dihydro-5,I2 dione-7,I4

. Les trans-quinacridones quinones



ou Quino-(2,3-b) acridine-dihydro-5,I2 tétrone-6,7,I3,I4

. Les hydroxy-6 quinacridones :



ou Quino-(2,3-b) acridine-dihydro-5,I2 hydroxy-6-dione-7,I4.

Les plus étudiées sont les trans-quinacridones linéaires (plus de 200 brevets) ; la quinacridone non substituée est connue depuis fort longtemps (avant I900) mais son utilisation en tant que pigment date de I958 (33), le mérite en revient à la firme DUPONT qui a su maîtriser son polymorphisme, car comme dans le cas des pigments de phtalocyanines la forme cristalline joue un rôle fondamental sur la présentation pigmentaire. Pour la quinacridone non substituée on a pu isoler au moins quatre formes distinctes par leurs diagrammes de diffraction des rayons X ; deux sont intéressants en tant que pigments (34) ; la forme β violette (CI pigment violet I9) et la forme γ rouge (CI pigment red I92). Plusieurs autres quinacridones sont également commercialisées, notamment par DU PONT et HOECHST ; citons la diméthyl-2,9 quinacridone qui est un pigment rose (35) (CI pigment red I22), les dihalogéno et tétrahalogéno quinacridones de nuances orangé à rouge ainsi que des diméthoxy et dinitro quinacridones.

De manière générale les trans-quinacridones sont des pigments orangés à violets possèdant des propriétés très voisines de celles des phtalocyanines.

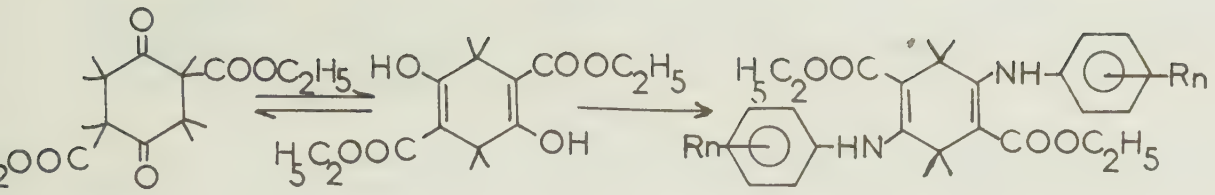
Les quinacridones quinones sont également bien connues (plus de trente Brevets), le dérivé non substitué est un jaune brunâtre intéressants pour la coloration masse des plastiques grâce à sa remarquable solidité à la chaleur, mais son manque de solidité lumière fait que pratiquement il n'est utilisé que pour la préparation de solutions solides entre une ou plusieurs quinacridones, la quinacridone quinone non substituée et éventuellement une dihydro-6,I3 quinacridone (36). Ces solutions solides sont constituées de cristaux mixtes dont les diagrammes de diffraction des rayons X diffèrent de ceux de chacun des constituants, leur nuances sont différentes de celles des simples mélanges, elles peuvent être plus brillantes et plus solides à la lumière.

Les hydroxy-6 quinacridones sont beaucoup moins connues; nous n'avons trouvé qu'un seul brevet les décrivant (37).

2) Synthèses des trans-quinacridones linéaires :

2-a : Méthodes générales On part de la dicarbéthoxy-2,5 cyclohexane-dione-I,4 appelée couramment succinyl-succinate d'éthyle.

Ière étape : Condensation avec une amine aromatique par simple chauffage sous azote dans un solvant inerte (de préférence un alcool éthanol ou éthane-diol) en présence d'un catalyseur acide (en général

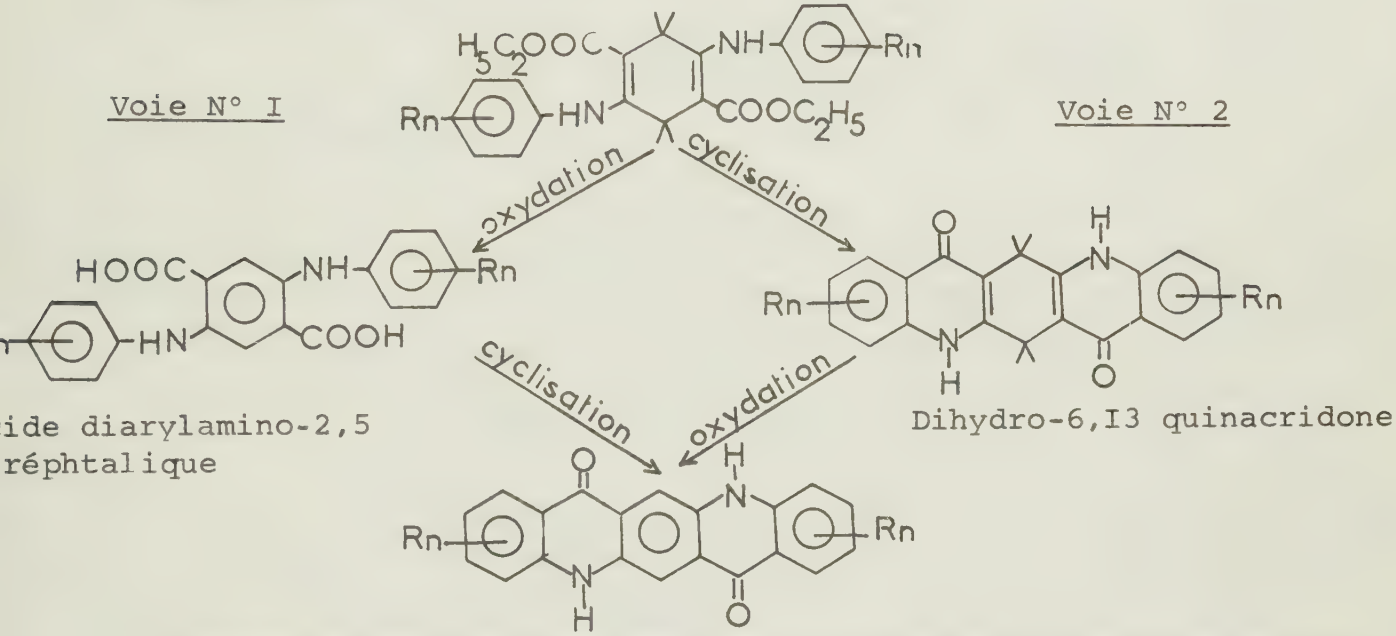


Diarylamino-2,5 Dihydro-3,6
Téréphtalate de diéthyle

2ème étape : } 2 voies possibles.
et 3ème étape }

Voie N° I

Voie N° 2



ide diarylamino-2,5
réphtalique

Dihydro-6,I3 quinacridone

- L'oxydation est réalisée par le m.nitrobenzesulfonate de sodium en milieu hydroalcoolique fortement basique (d'où l'hydrolyse des fonctions esters par la voie N° I) mais on peut aussi utiliser comme agent oxydant d'autres dérivés nitrés ou tout simplement l'air en présence d'une quinone (anthraquinone par exemple) comme catalyseur. Il est également possible de faire cette oxydation en milieu neutre ou acide avec le chloranile comme agent oxydant (38)

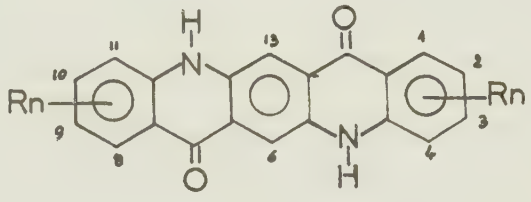
- La cyclisation en dihydro-6,I3 quinacridone (voie N°2) se fait par simple chauffage dans un solvant inerte à haut point d'ébullition ($\theta >$ 200°C) tel que : N-méthyl pyrolidone, α chloronaphtalène ou dowtherm A (mélange eutectique de diphényle et d'oxyde de diphényle) (39) ou sous pression dans des solvants tels que Benzène et xylènes.

- La cyclisation des acides diarylamino-2,5 téréphtaliques nécessite un agent de cyclisation acide. En pratique on la réalise simplement par chauffage dans un acide fort comme l'acide borique fondu (à 300°C) le chlorure d'aluminium fondu (250°C), l'acide sulfurique (à I50-I80°C) ou l'acide polyphosphorique (à I00-I20°C)(40) Mais on peut aussi opérer en milieu solvant en présence d'un acide fort, par exemple dans le nitro-benzène ou le trichlorobenzène en présence de chlorure d'aluminium ou de chlorure de benzoyle. Une bonne méthode consiste à opérer dans l'éthylène glycol à I60°C en présence d'acide sulfurique (4I).

Remarques : - On peut aussi synthétiser les acides diarylamino-2,5 téréphtaliques à partir des acides dihalogéno-2,5 téréphtaliques ou diamino-2,5 téréphtaliques.

- On peut enfin obtenir les quinacridones par réduction des quinacridones quinones correspondantes (cf § suivants).

2-b Produits obtenus : Formule générale

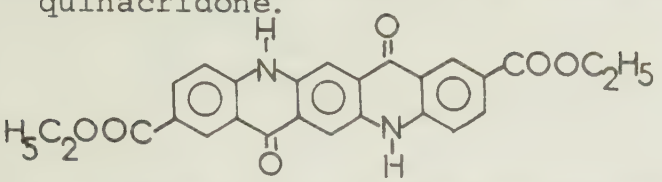


α) Par la voie N° I

Substituants (Nature et position)	Conditions de Cyclisation	Couleur du Pigment	Couleur de la solution sulfurique
R =-H	Dans l'éthylène glycol + acide sulfurique ou dans l'acide polyphosphorique	Rouge (forme γ) Violet (forme β)	Mauve fluorescence rouge intense sous une lampe à rayons ultra-violets
R =-CH_3 ; 2,9	Dans l'éthylène glycol + acide sulfurique	Rose	Mauve fluorescence Rouge
R =-CH_3 ; 4-II	Dans l'éthylène glycol + acide sulfurique	Rouge	Mauve fluorescence rouge
R =-OCH_2OH ; 2,9	Dans l'éthylène glycol + acide sulfurique	Violet-bleu	Cyan fluorescence rouge
R =-COOH ; 2,9	Dans l'acide polyphosphorique	Rouge	Mauve fluorescence rose
R =-$COOCH_2CH_2OH$; 2,9	Dans l'éthylène glycol en présence d'acide sulfurique : il y a estérification simultanée des fonctions acides	Rouge - Orangé	Rouge fluorescence rose
R =-COOH ; 2,9	Dans l'acide polyphosphorique	Rouge-violet	Violette fluorescence orangé

Tableau 5

β) Par la voie N°2 nous avons synthétisé, la dicarbéthoxy-2,9 quinacridone.



Pigment rose
Solution sulfurique mauve
Fluorescence rouge vif.

Remarques : - La condensation sur le succinyl-succinate d'éthyle avec le p.amino-benzoate d'éthyle étant plus difficile qu'avec l'acide p.aminobenzoïque, nous avons dû la faire à 200°C dans le dowtherm A avec comme catalyseur l'acide p.toluène sulfonique.

- Afin d'éviter l'hydrolyse des fonctions esters nous avons effectué l'oxydation finale par le chloranile en milieu neutre dans l'emkanol E.G. (éthoxy-éthanol).

2-c : Propriétés . Tous ces pigments possèdent une remarquable stabilité thermique pour des produits organiques ; en analyse thermique différentielle on ne constate aucune dégradation avant 450°C à l'air.

. Ils sont parfaitement insolubles dans tous les solvants classiques excepté l'acide sulfurique.

. Leurs spectres d'absorption en solution sulfurique montrent une forte absorption dans l'U.V ($\varepsilon \simeq 40.000$ l.mole^{-1}.cm^{-1} pour λ = 322 nm) et une absorption plus faible dans le visible ($\varepsilon \simeq 16.500$ à λ = 400 nm).

2-d Analyses : Etant donné le manque de solvant nous n'avons pas pu faire de chromatographies sur couches minces; nous avons donc dû nous contenter de l'analyse élémentaire et de la spectrographie infra-rouge

- En spectrographie infra-rouge notre tâche était facilitée par le fait que nous possédions déjà le spectre de la quinacridone non substituée (cf. fig.7) et de la diméthyl-2,9 quinacridone.

- L'analyse élémentaire confirme la pureté de nos produits.

2-e : Utilisation en tant que pigments : Par cyclisation dans l'éthylène glycol on obtient des produits donnant des vernis nitro-cellulosiques voisins de ceux obtenus avec les quinacridones du commerce.

3) Synthèses des Quinacridones quinones

3-a : Méthodes générales

Nous disposons de trois possibilités :

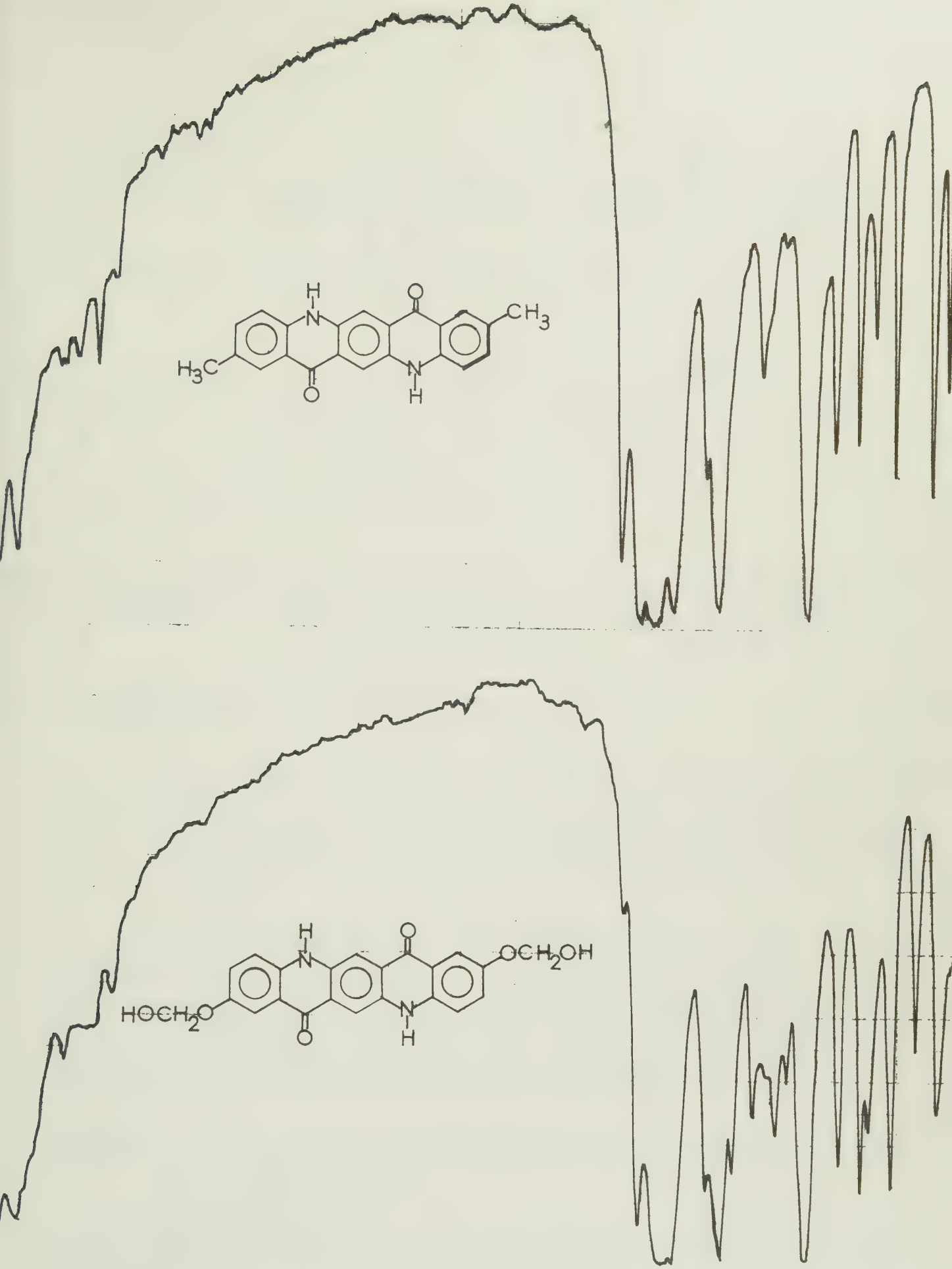
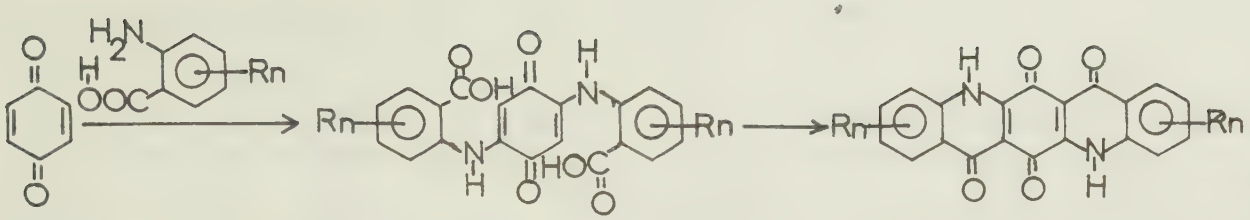
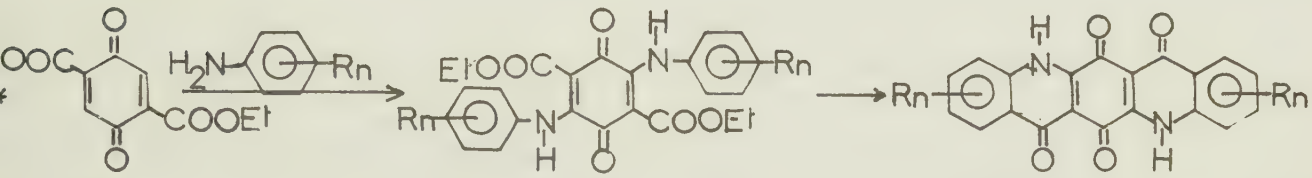


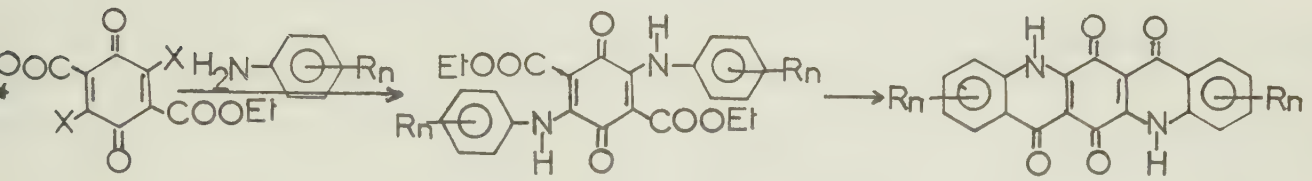
Fig. 7 QUINACRIDONES (Spectres I.R)



P. Benzoquinone diarylamino-2,5 benzoquinone.



Dicarbéthoxy-2,5 benzoquinone-I,4

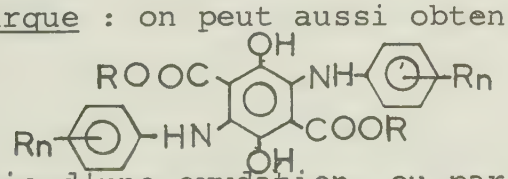


Dihalogéno-2,5 dicarbéthoxy-3,6 Benzoquinone-I,4 (X = Cl, Br)

Dans les deux premières méthodes la Ière étape est une condensation oxydante nécessitant soit un excès de I00 % de benzoquinone (transformée en hydroquinone), soit la présence d'un oxydant tel que le chlorate de sodium. Il s'agit d'une réaction assez délicate nécessitant un catalyseur (V_2O_5) et des amines fortement basiques si l'on veut un rendement correct (42).

Par la troisième méthode on a une condensation simple avec élimination d'acide chlorhydrique (ou bromhydrique) par reflux dans le méthanol en présence de pyridine donc beaucoup plus générale et qui peut s'appliquer à un grand nombre d'amines aromatiques, (42) aussi est-ce la méthode que nous adopterons. Quant à la cyclisation, elle se fait comme pour les dihydro-6,I3 quinacridones par chauffage prolongé dans un solvant inerte à haut point d'ébullition.

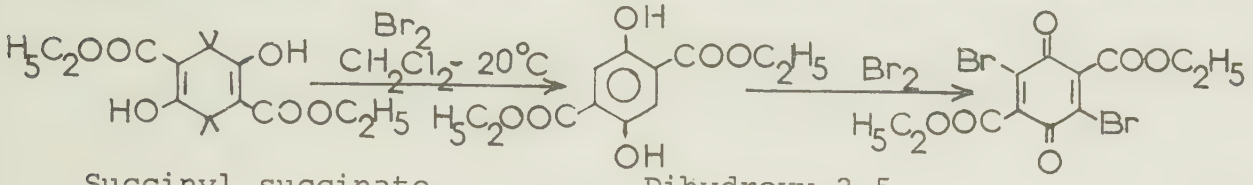
Remarque : on peut aussi obtenir des quinacridones par cyclisation de :



suivie d'une oxydation, ou par oxydation des quinacridones correspondantes.

3-b : Produits obtenus :

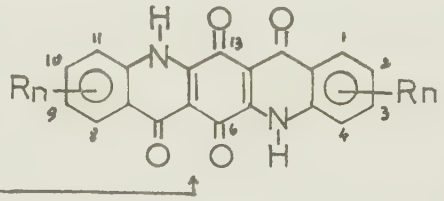
La dicarbéthoxy-2,5 dibromo-3,6 benzoquinone-I,4 qui a servi de produit de départ, a été préparée par la méthode suivante :



Succinyl-succinate d'éthyle

Dihydroxy-2,5 téréphtalate de diéthyle

Nous donnons dans le tableau 6 la liste des quinacridones quinones obtenues. Elles correspondent à la structure générale ci-dessus :



Substituants (Nature et Position)	Couleur en solution dans Le P.T.E.G.	Solution Sulfurique	Stabilité Thermique Etude par A.T.D.
R = H	Jaune Orangé	Rouge non fluorescente	Se décompose entre 290 et 350°C.
R=-$COOC_2H_5$; 2,9	Jaune	Brun rouge non fluorescente	Commence à se décomposer vers 350°C.
R=-$COOC_2H_5$; 4,II	Jaune vert	Vert émeraude non fluorescente	Fond à 380°C et se décompose aussitôt
R_I=-$COOC_2H_5$; 4,II R_2=-Cl ; 2,9	Jaune	Jaune non fluorescente	Décomposition lente à partir de 270°C fusion à 400°C.
R_I=-$COOC_2H_5$; I,8 R_2=-CH_3 ; 4,II	Marron	Vert émeraude non fluorescente	Décomposition entre 325 et 375°C.
R_I=-$COOC_2H_5$; I,8 R_2=-OCH_3 ; 4,II	Jaune Orangé	Orangé non fluorescente	Décomposition lente à partir de 300°C.
R_I=-$COOC_2H_5$; 4,II R_2= ; 2,3-9,IO	Jaune très vert	Brune non fluorescente	Aucune dégradation jusqu'à 400°C.
R_I=-NH-$COCH_3$; I,8 R_2=-OCH_3 ; 4,II	Gris bleu	Rouge non fluorescente	Décomposition brutale à 280°C.
R =-OCH_2CH_2OH; 4,II	Marron	Jaune non fluorescente	décomposition lente entre 270 et 350°C.
R_I=R_2=-OCH_3 ; 2,4 9,II	Rouge	Vert émeraude non fluorescente	Stabilité excellente jusqu'à 400°C.

Tableau N°6

3-c : Propriétés : - Ces produits possèdent dans l'ensemble une excellente stabilité thermique (voir tableau N°6). Par coloration "masse" dans le polyester fondu, ils donnent des teintes vives allant du jaune vert au mauve.

- Ils sont très légèrement solubles dans des solvants tels que le D.M.F. et le polyester fondu et beaucoup plus solubles dans l'acide sulfurique.

- Leur pouvoir colorant est légèrement plus fort que celui des trans-quinacridones linéaires (voir tableau 8).

3-d : Analyse : - Leur trop faible solubilité dans les solvants classiques ne nous a pas permis de contrôler leur pureté par chromatographies sur couches minces ; nous avons dû nous contenter de l'analyse élémentaire.

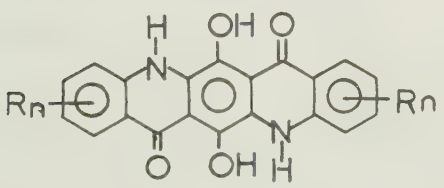
- Caractérisation en I.R.

$$\begin{cases} \nu_{(N-H)} : 3060\text{-}3180\ cm^{-1} \\ \nu_{(C=O)\ quinone} : 1680\text{-}1690\ cm^{-1} \end{cases}$$

3-e Utilisation pigmentaire : Les produits bruts incorporés dans des vernis nitro-cellulosiques fournissent des nuances vives allant du jaune vert au mauve ; différents traitements pigmentaires n'ont apporté aucune amélioration.

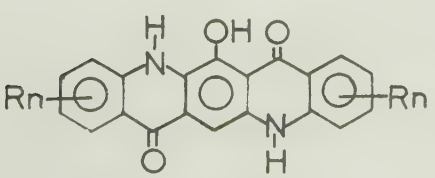
4) Synthèses des hydroxy-6 quinacridones :

4-a Elles sont obtenuespar réduction des quinacridones quinones, suivant les réducteurs utilisés on peut s'arrêter aux différents stades de réduction ci-dessous : (44)

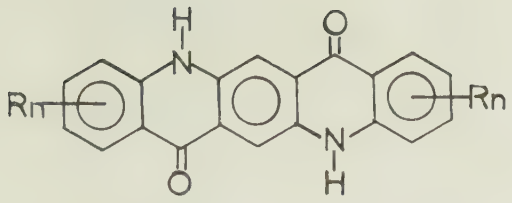


: Réduction par l'hydrosulfite de sodium en milieu basique

Dihydroxy-6,13 quinacridone.

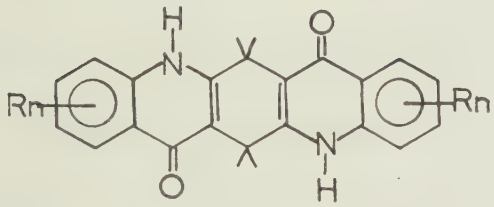


: Réduction par le Cuivre dans l'acide sulfurique



Quinacridone

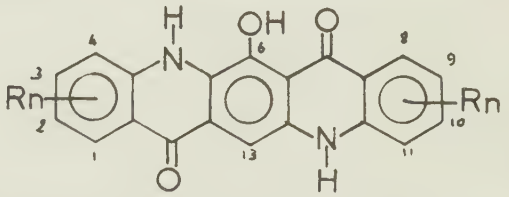
: Réduction par le Zinc dans Al Cl_3 fondu ou dans l'acide polyphosphorique.



Dihydro-6,I3 Quinacridone

: Réduction par l'étain dans l'acide polyphosphorique

4-b Produits obtenus : Les quinacridones quinones précédentes ont été réduites en solution dans l'acide sulfurique à 60°C par de la poudre de cuivre. Et les hydroxy-6 quinacridones isolées par reprécipitation fractionnée par addition d'eau.



Substituants (Nature et Position)	Couleur du pigment	Solution sulfurique	Stabilité thermique (Etude par A.T.D.)
R = H	Violet - Rouge	Vert pâle fluorescence Jaune-vert	non étudiée
R=-$COOC_2H_5$; 2,9	Mauve	Jaune-vert pâle non fluorescente	non étudiée
R=-$COOC_2H_5$; 4,II	Mauve	Incolore non fluorescente	Fond à 343°C et se décompose à 348°C
R_I=-$COOC_2H_5$; 4,II R_2=-Cl ; 2.9	Mauve	Jaune pâle non fluorescente	Fond à 402°C puis se décompose aussitôt.

Tableau N° 7

4-c Propriétés : - Les deux produits que nous avons étudiés possèdent donc une remarquable stabilité thermique comparable à celle des quinacridones classiques, mais ils sont légèrement plus solubles notamment dans le D.M.F. et le polyester fondu qu'ils colorent en violet mauve avec un bon pouvoir colorant (voir tableau 8).

4-d Analyse : - Comme pour les quinacridones quinones, nous avons dû nous contenter de l'analyse élémentaire.

5) Conclusion : De toutes les quinacridones possédant des fonctions réactives, que nous avons synthétisées, nous en avons sélectionné 9 qui seront étudiées en copolycondensation : Nous en donnons la liste dans le tableau 8 en précisant pour chaque colorant les caractéristiques essentielles de son spectre d'absorption en visible.

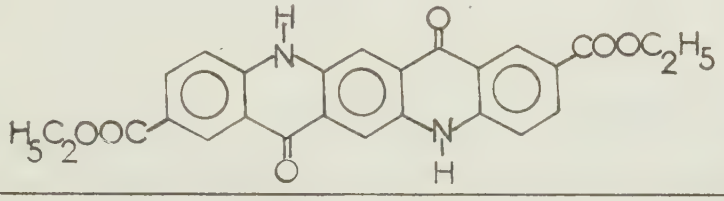
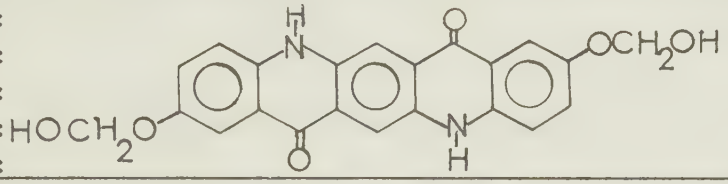
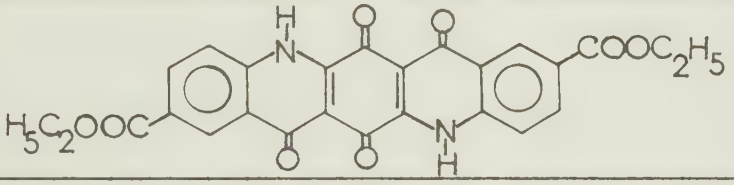
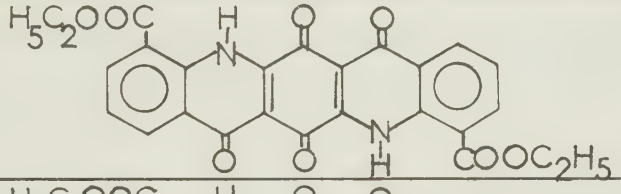
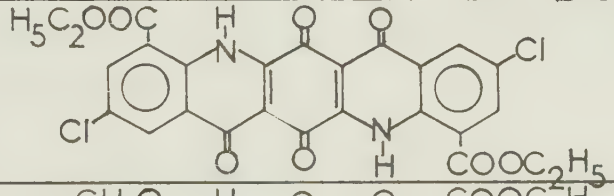
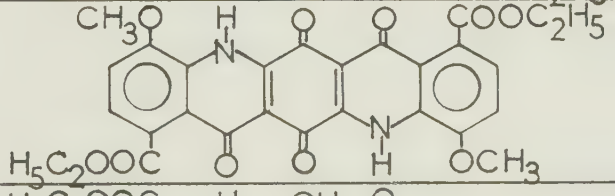
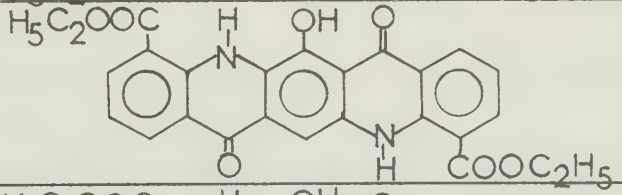
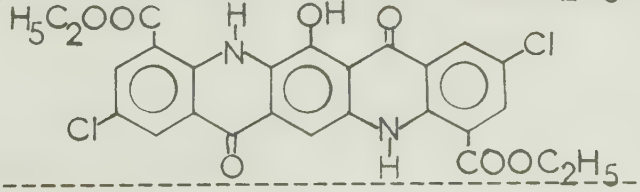
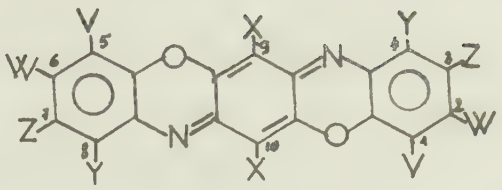
Colorant N°	FORMULE	Absorption visible en solution dans D.M.F. λ max en nm, ε en l.mole^{-1}.cm^{-1}
N° 7		deux maximums λ_I=322 ε_I=4I500 λ_2=400 ε_2=I6500
N° 8		
N° 9		
N° IO		un maximum λ= 396 ε= I2000
N° II		troix maximums λ_I= 38I ε_I= 8000 λ_2= 400 ε_2= 7000 λ_3= 492 ε_3= 3000
N° I2		deux maximums λ_I= 4I2 ε_I= 7900 λ_2= 480 ε_2= 7I00
N° I3		un maximum λ= 396 ε= 20500
N° I4		un maximum λ= 395-400 ε=I4000

Tableau N° 8

V - PIGMENTS DE DIOXAZINES

I) Introduction

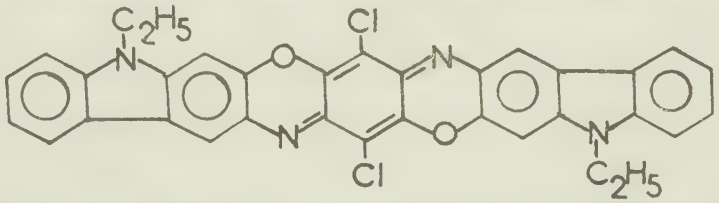
Formule générale



X = halogène ; -COOR ; -CO-Ar ; -NH-COR etc...

Y,Z,W,V = H, alcoyle, aryle, alcoxy, Cl, Br, NR_2, NO_2.

Quelques colorants "directs" dioxaziniques sont connus depuis longtemps, citons notamment le Bleu Sirius Supra FFRL qui était obtenu par sulfonation d'une dioxazine insoluble intermédiaire :(45)



Cette dioxazine insoluble fut par la suite commercialisée comme pigment (répertorié au color index sous C.I. pigment violet 23) mais très longtemps après, à cause des difficultés de présentation pigmentaire qu'il posait.

Actuellement de nombreux dérivés de dioxazines sont connus, ce sont surtout des violets; néanmoins la gamme s'étend de l'orangé au bleu.

Exemple : Z,W = NO_2, alcoyle, aryle, halogène ; X = Cl → Orangé à rouge (46)

X = Cl, NHCOR ; Z = Halogène ; W = OR → Rouge à violet (47)

X = Cl ; Z = halogène ; W = NH-CO-Ar : bordeaux à bleu (48)

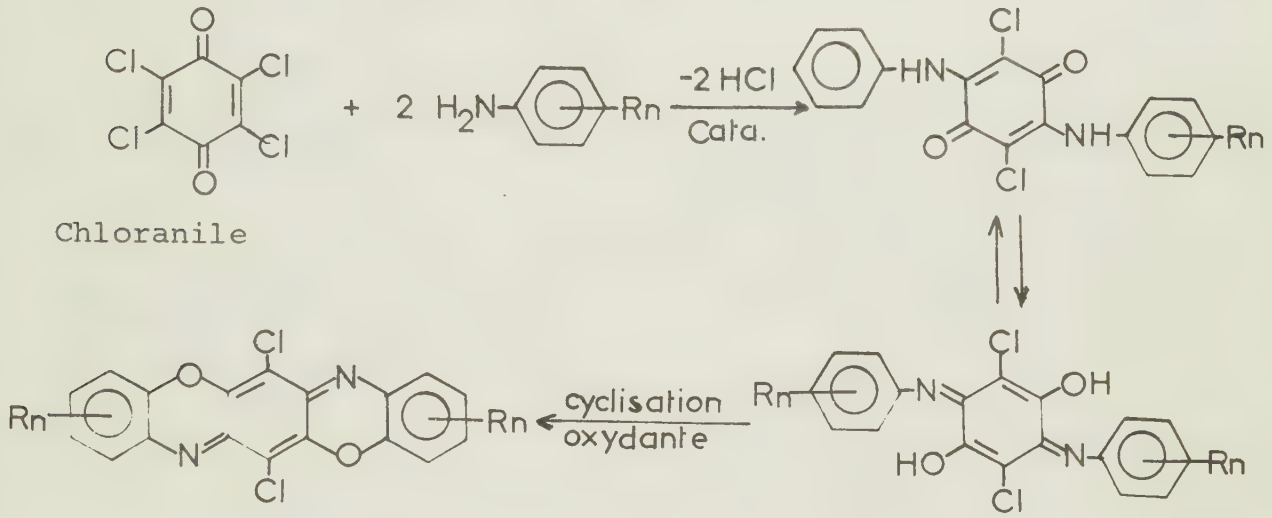
X = Cl ; Z = OR ; W = NH-CO-Ar : Violet à bleu (49)

Pour les dioxazines on a pu mettre en évidence comme pour les quinacridones, un polymorphisme important qu'il est nécessaire de maîtriser pour en faire des pigments. Un traitement pigmentaire classique pour les dioxazines consiste à les broyer finement en mélange avec un sel minéral soluble dans l'eau, et en présence d'une essence de pétrole.

De manière générale on peut dire que les pigments de dioxazines possèdent de belles nuances vives et d'excellentes solidités à la lumière et à la chaleur ainsi qu'aux agents chimiques; seul point faible: une solubilité un peu élevée dans les solvants classiques.

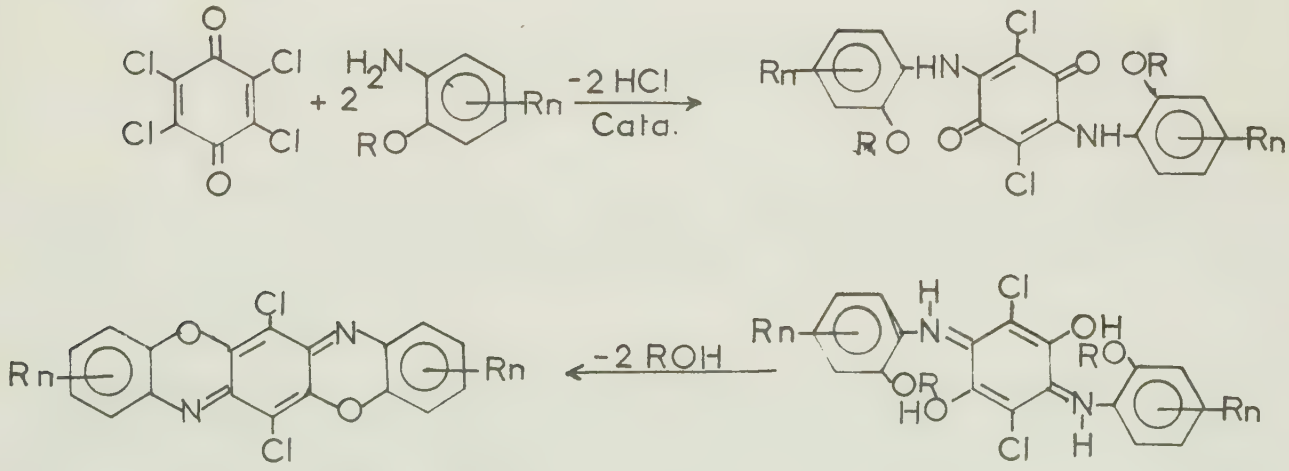
2) Méthodes générales de synthèse.

2-a : Synthèse classique :



La condensation se fait le plus souvent dans l'éthanol au reflux ou dans l'o.dichlorobenzène à une température inférieure à 100°C; la cyclisation se produit à haute température (180-260°C) en présence d'un catalyseur tel que chlorure de benzène-sulfonyle, p.toluène sulfochlorure etc...)

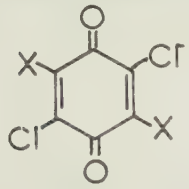
2-b : Synthèse moderne :



Par cette méthode la cyclisation se fait dans des conditions beaucoup plus douces et aussi beaucoup plus rapidement.

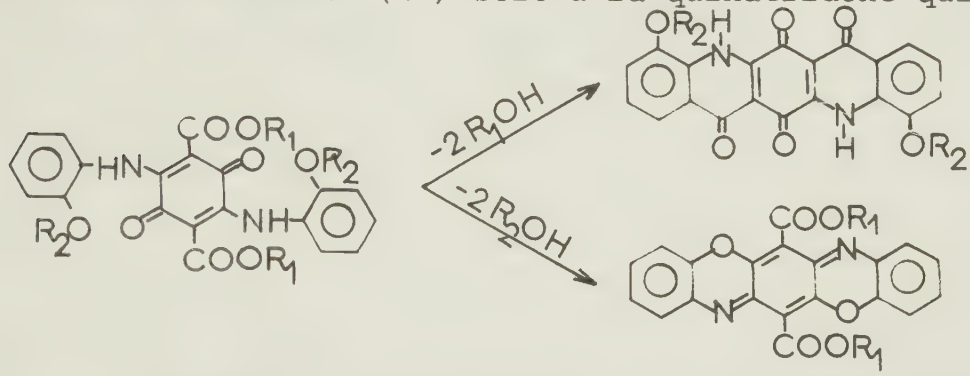
Un chauffage à reflux dans l'o.dichlorobenzène (I70-I75°C) pendant une à dix heures en présence de chlorure de benzoyle comme catalyseur suffit dans la plupart des cas.

Remarque : - Cette méthode peut être étendue à d'autres benzoquinones comme produit de départ, par exemple :



avec X = Br ; H ; -NHCOR ; -COAr ; -COOR ; -CN ; NO_2 ; SO_2Ar etc ...(50).

Il est à noter que dans le cas ou X = -COOR, la cyclisation des esters diarylamino 2,5 - Benzoquinone-I,4 peut conduire soit à la dioxazine (I) soit à la quinacridone quinone (II) (5I)



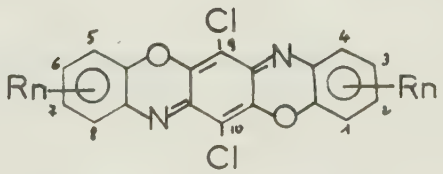
(I)

(II)

Comme on le verra par la suite on peut obtenir l'uneou l'autre suivant les conditions expérimentales, la dioxazine se formant à plus basse température en présence d'un catalyseur.

3) Produits obtenus :

3-a : A partir du chloranile : Dichloro-9,IO dioxazines

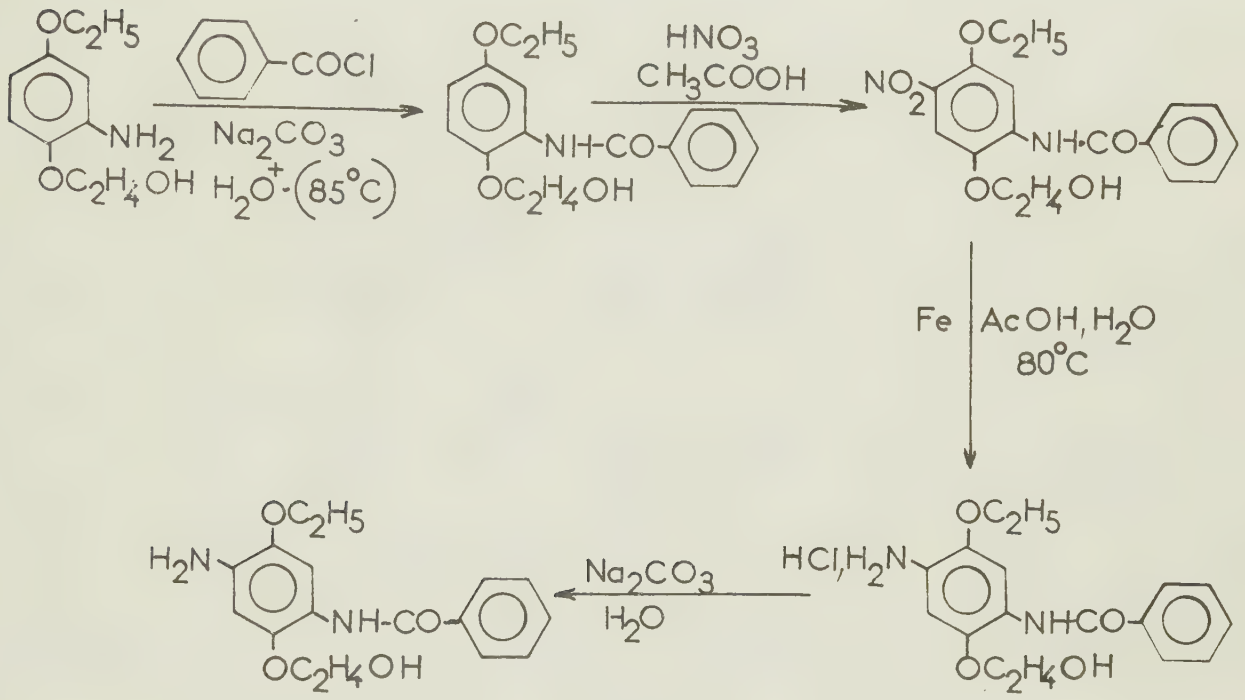


Nous avons adopté la synthèse moderne qui consiste à condenser une o.alcoxyamine sur le chloranile puis cyclisation du produit obtenu dans l'o.dichlorobenzène à I75°C en présence de chlorure de benzoyle.

Remarques : - La condensation se fait très bien à froid dans le diméthylformamide, dans quelques cas nous l'avons faite à chaud dans le toluène ou dans le mélange méthanol-pyridine, mais les rendements étaient moins bons et les produits obtenus moins purs à cause des propriétés oxydantes du chloranile à chaud.

- Pour les cyclisations les plus faciles on peut opérer dans l'éthylène glycol avec l'acétate de manganèse comme catalyseur, pour les plus délicates on remplace l'o.dichlorobenzène par le trichloro-I,2,4 benzène

Toutes les amines que nous avons utilisées nous ont été fournies par P.C.U.K. sauf une que nous avons dû synthétiser selon le schéma réactionnel suivant :



Nous donnons dans le tableau 9 la liste des produits obtenus et leurs caractéristiques.

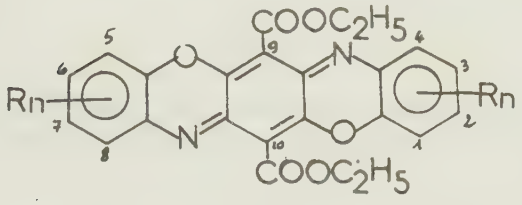
Substituants (Nature et Position)	Conditions de cyclisation	couleur	Solution sulfurique	Stabilité Thermique Etude par A.T.D.
R = $-OCH_3$; 3,7	o.dichlorobenzène + Chlorure de benzoyle	Cristaux verts à éclat métallique donnant un rouge dans le polyester fondu	- Bleu - Rouge	Excellente
R = $-CH_2OOC-C_6H_5$; 3,7	Idem, mais au départ on avait R=$-CH_2OH$: il y a eu estérification par le chlorure de benzoyle	Cristaux brun rouge très brillants colorant le polyester en orangé	- Bleu - Orangé	Excellente
R=$-COOC_2H_5$; 3,7	Trichloro benzène + chlorure de benzoyle (gros excès)	Cristaux mauves brillants Jaune dans le polyester	- Bleu - Jaune orangé	- Fond à 269°C - Stable jusqu'à 306°C
R_I=$-OC_2H_5$; 3,7 R_2=$-NH-COCH_3$; 2,6	o.dichlorobenzène ou Dowtherm A (inutile d'ajouter du chlorure de benzoyle	Cristaux verts à fort éclat métallique violet dans le polyester fondu	- Bleu - Violet	Excellente
R_I=$-OC_2H_5$; 3,7 R_2=$-NH-CO-C_6H_5$; 2,6	Idem ou encore dans l'éthylène glycol	Cristaux verts éclat métallique Violet très bleu dans le polyester	- Bleu - Bleu	- Fond à 400°C et se décompose aussitôt.
R_I=$-OC_2H_4OOC-C_6H_5$ 3,7 R_2=$-NH-CO-C_6H_5$; 2,6	o.dichlorobenzène + chlorure de benzoyle : il y a eu estérification par le chlorure de benzoyle de R_I=$-OC_2H_4OH$	Idem	- Idem	- Se dégrade lentement à partir de 275°C fond à 355°C. puis se décompose

↙ Eau = précipité obtenu par addition d'eau à la solution sulfurique.

3-b : A partir de la dicarbéthoxy-2,5-dibromo-3,6 benzoquinone-I,4

Voir synthèse de ce produit au chapitre quinacridones quinones.

Dicarbéthoxy-9,IO dioxazines



Nous avons adopté la même synthèse que précédemment : condensation d'une ortho-alcoxy amine diversement substituée sur la dicarbéthoxy-2,5 dibromo-3,6 benzoquinone.

Seules différences avec le cas précédent : - La condensation se fait de préférence dans le méthanol au reflux en présence d'un peu de pyridine comme accepteur d'acide.

- La cyclisation doit être effectuée obligatoirement à une température inférieure à 200°C pour éviter la formation de quinacridone quinone (cf § 2) donc dans l'o.dichlorobenzène à reflux (I75-I80°C) en présence de chlorure de benzoyle qui joue le rôle de catalyseur en même temps qu'il capte l'alcool formé.

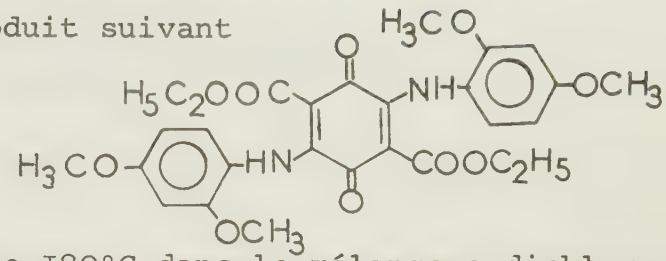
Nous donnons dans le tableau IO la liste des produits obtenus ainsi que leurs caractéristiques.

Substituants (Nature et position)	Couleur	Solution sulfurique -7 Eau	Remarques
$R=-OCH_3$; 2,6	Cristaux violets à reflets verts métalliques ; rouge vif dans le polyester fondu	Bleu Violet rouge	-Fond à 297°C -Se décompose vers 300-305°C
$R=-OCH_3$; 3,7	Cristaux verts à fort éclat métallique, rouge bleuté dans le polyester fondu.	Bleu Violet	- Fond à 295°C puis se décompose lentement
$R=-OC_2H_5$; 3,7	Idem	Idem	Idem
$R_I=-OC_2H_5$; 3,7 $R_2=-NHCO-C_6H_5$ 2,6	Cristaux jaune très vert, d'aspect métallique violet dans le polyester fondu	Bleu Bleu violet	- Fond à 370°C puis se décompose brutalement à cette température

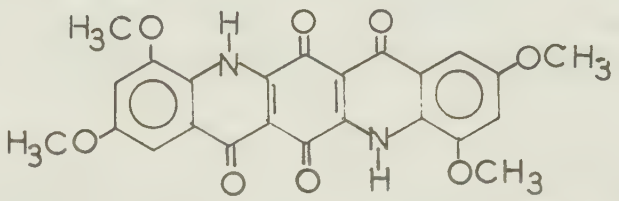
Tableau IO

Exemple de cyclisation en quinacridone quinone :

Si on chauffe le produit suivant



à 255°C dans le dowtherm au lieu de I80°C dans le mélange o.dichlorobenzène-chlorure de benzoyle, on obtient uniquement la quinacridone quinone.



sous forme de cristaux brun-rouges.

3-c : Propriétés de ces pigments de dioxazine :

- Il sont très stables thermiquement comme le montrent les études par analyse thermique différentielle, ceci se confirme très bien en coloration "masse" dans le polyester fondu pour les dichloro-9,IO dioxazines qui donnent de très bons résultats ; par contre avec les dicarbéthoxy-9,IO dioxazines on note une dégradation très rapide de la nuance (en I5 à 20 mn) ce qui semble assez surprenant d'après les thermogrammes de ces colorants. (cf. § C.II.5).

- Ils colorent le polyester dans des teintes allant du jaune-orangé au bleu avec d'excellents rendements coloristiques.

- Au point de vue solubilité on note une grosse différence entre les dichloro et les dicarbéthoxy dioxazines. Les dichloro-9,IO dioxazines sont quasiment insolubles dans les solvants usuels excepté l'acide sulfurique. (ce qui, compte tenu de leur vivacité et de leur pouvoir colorant très élevé, en font d'excellents pigments).

Par contre les dicarbéthoxy-9,IO dioxazines sont relativement bien solubles dans le D.M.F., le chloroforme où les hydrocarbures aromatiques.

3-d : Analyse : - On peut suivre aisément la synthèse en I.R. grâce au pic $\nu_{(C=O)}$ du chloranile à I680-I690 cm^{-1} ; sa disparition ne pouvant s'expliquer que par la formation de dioxazine (même dans le cas des dicarbéthoxy dioxazines car si l'on a cyclisation en quinacridone-quinone on retrouve ce pic $\nu_{(C=O)}$ à I680 cm^{-1})
quinone

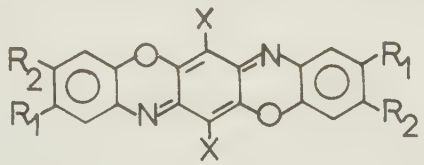
- L'analyse élémentaire confirme pour tous ces produits la formule attendue.

- Pour les dicarbéthoxy-9,IO dioxazines, nous avons pu contrôler leur pureté par chromatographies sur couches minces suivant la même méthode que celle utilisée pour les colorants de pérylène

3-e : Utilisation pigmentaire :

Par broyage dans du bicarbonate d'ammonium en présence d'éther de pétrole puis décomposition du bicarbonate d'ammonium (à 90°C pendant 24 h) nous avons obtenu les pigments orangé à bleu très vifs et très finement divisés possédant d'excellentes propriétés pigmentaires.

4) Conclusion : Sur les 7 colorants de cette série utilisables en copolycondensation nous en avons retenu 5 qui sont :



Colorant N°	X	R_I / R_2	Caractéristiques du spectre d'absorption dans le visible (en solution dans le D.M.F.) λ max. en nm, ε en l.mole^{-1}.cm^{-1}
N°I5	-Cl	R_I=-$COOC_2H_5$; R_2=-H	Deux maximums : λ_I= 463 ε=30 000 ; λ_2= 496 ε=40 000
N°I6	-Cl	R_I=-OC_2H_4-OOC-(C$_6$H$_5$) ; R_2=-NH-CO-(C$_6$H$_5$)	Deux maximums : λ_I=546 ε=57 000 ; λ_2=589 ε=84 000
N°I7	-$COOC_2H_5$	R_I=-H ; R_2=-OCH_3	Deux maximums : λ_I= 499 ε=57 000 ; λ_2= 532 ε=75 000
N°I8	-$COOC_2H_5$	R_I=-OCH_3 ; R_2=-H	Deux maximums : λ_I= 504 ε=42 000 ; λ_2= 540 ε=58 000
N°I9	-$COOC_2H_5$	R_I=-OC_2H_5 ; R_2=-NH-CO-(C$_6$H$_5$)	Deux maximums : λ_I=552 ε=60 000 ; λ_2=595 ε=90 000

Tableau II

C - POLYCONDENSATION

C - POLYCONDENSATION :

Introduction :

Nous avons basé notre étude sur le polytéréphtalate d'éthylène glycol (P.T.E.G.) qui est de très loin le plus important de tous les polyesters, surtout dans le domaine des fibres textiles.

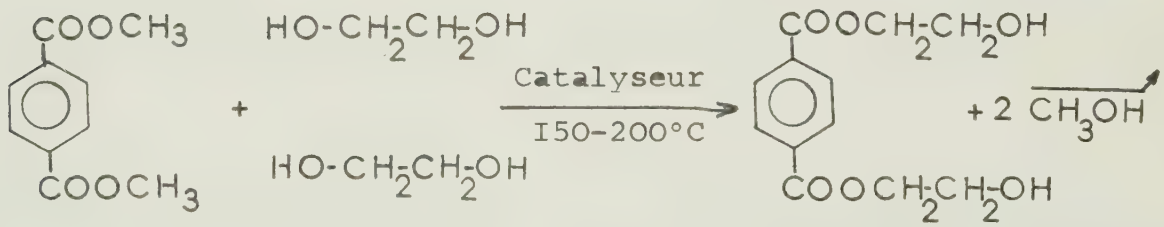
Mais avant d'aborder l'étude de la copolycondensation avec des colorants, nous devions parfaitement maîtriser la synthèse de ce P.T.E.G.. Le but à atteindre est d'obtenir un polyester blanc de propriétés physiques parfaitement reproductibles et les plus voisines possibles de celles des P.T.E.G. commerciaux.

Dans un troisième temps pour vérifier certaines hypothèses que nous avions émises lors de l'étude de la copolycondensation entre le P.T.E.G. et les colorants que nous avions préparés, nous avons été amenés à étudier un polyester totalement aliphatique (car beaucoup plus soluble dans les solvants classiques) : nous avons choisi le polyadipate d'éthylène glycol.

I) SYNTHESE DU POLYTEREPHTALATE D'ETHYLENE GLYCOL.

Nous avons adopté le procédé industriel de synthèse "en masse" à partir du téréphtalate de diméthyle et d'éthylène glycol

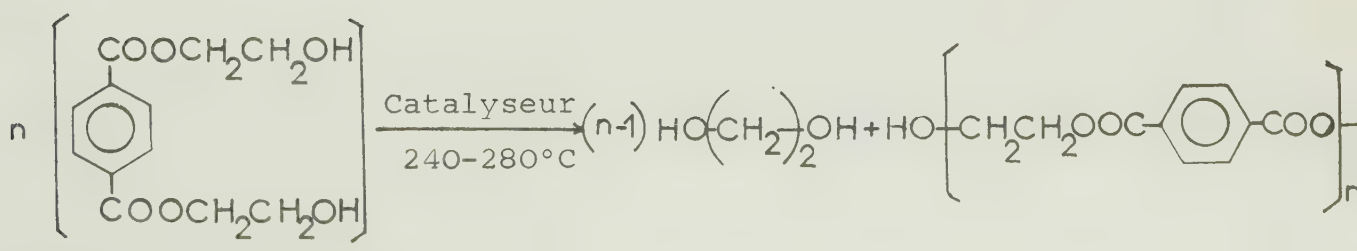
Ière étape : Transestérification :



Téréphtalate de bis(βhydroxy-Ethyle)

(ou monomère)

2ème étape : polycondensation



Ces deux étapes sont en général réalisées simultanément mais il est évidemment possible d'isoler et de purifier le téréphtalate de bis (β hydroxy-éthyle).

Ier Problème : Obtention d'un polyester ayant des propriétés physiques parfaitement reproductibles.

L'expérience montre qu'au laboratoire ceci est très difficile à réaliser sans isoler le monomère (52) notamment à cause des très faibles quantités de catalyseurs à peser pour chaque essai. Nous avons donc décidé de préparer le monomère en assez grande quantité, de le purifier par recristallisation dans l'eau puis ajouter le catalyseur de polycondensation à l'ensemble du monomère et bien homogénéiser à l'état fondu.

Dans ces conditions, il suffira de fractionner le mélange obtenu et de réaliser les différents essais de polycondensation en maintenant constants les différents paramètres (température, pression, durée) d'un essai à l'autre.

Nous avons ainsi réalisé une première opération de monomère avec comme catalyseur de transestérification l'acétate de calcium. Après recristallisation dans l'eau, nous avons obtenu 53 % de téréphtalate de bis(βhydroxy-éthyle); les 47 % restants étant constitués essentiellement de dimère. Puis à ce monomère nous avons ajouté le catalyseur classique de polycondensation : le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 et à partir du mélange bien homogène obtenu, nous avons réalisé plusieurs essais de polycondensation en maintenant aussi constants que possible les divers paramètres expérimentaux . Nous avons obtenu des polyesters de caractéristiques assez semblables : point de fusion aux environs de 244-245°C et viscosité intrinsèque de l'ordre de 0,30 à 0,35 $IOO.cm^3.g^{-I}$ dans l'O.Chlorophénol à 25°C.

Nous avons ensuite refait la même série de polycondensations à partir du "monomère" non recristallisé (donc contenant une forte proportion de dimère ainsi que de l'éthylène glycol en excès) et nous avons obtenu des résultats parfaitement semblables.

Conclusion : La reproductibilité de la synthèse ne pose pas de difficulté majeure et il est inutile de recristalliser le monomère ceci n'entraînant que des inconvénients, à savoir : rendement divisé par deux, nécessité de sécher le produit obtenu (d'où risques de dégradation), obtention d'une poudre fine donc plus difficile à manipuler que le produit brut, (notamment lors de la mise sous vide) et surtout élimination du catalyseur de transestérification lors de la recristallisation dans l'eau, ce qui est un gros inconvénient vu que la plupart de nos colorants possèdent des fonctions esters d'éthyle qui devront subir cette réaction de transestérification avant de pouvoir copolycondenser (à noter que l'excès de glycol est également favorable).

Deuxième problème : Obtention d'un polyester ayant des caractéristiques voisines des polyesters commerciaux c'est à dire : blanc et filable.

Pour qu'il soit filable il faut qu'il fonde aux alentours de 250-255°C et que sa masse molaire soit comprise entre I5000 et 20000.

En fait pour les deux échantillons de polyesters commerciaux que nous possédions, le point de fusion F (déterminé par analyse thermique différentielle) se situe à 245-250°C et la viscosité intrinsèque dans l'O.Chlorophénol à 25°C est de 0,6. IOO $cm^3.g^{-1}$

Pour atteindre ces caractéristiques nous pouvions jouer sur les trois paramètres : température, pression, durée, mais aussi sur le catalyseur de polycondensation. La littérature nous renseigne sur les conditions optimales : - De température : 275-280°C.
- Et de pression : vide poussé < Imm de mercure.

On sait par ailleurs que le degré de polymérisation augmente avec le temps de réaction, il nous fallait donc trouver un catalyseur permettant d'obtenir le P.T.E.G. désiré avec un temps de réaction le plus court possible. Pour cela nous nous sommes fixés un temps de réaction de 3 heures et nous avons essayé successivement différents "catalyseurs" cités dans les brevets et permettant, selon leurs auteurs, d'obtenir des polyesters blancs possédant de remarquables propriétés mécaniques.

Parmi tous ces catalyseurs nous avons retenu quelques exemples typiques :

- A base de trioxyde d'antimoine tels que :
  - Sb_2O_3 + triphényl-méthane (53)
  - Sb_2O_3 + H_3PO_4
  - Sb_2O_3 + triphénylphosphite (54)
- Ou à base de dérivés du germanium comme :
  - $Ge(OC_2H_5)_4$ + TiO_2 (55)

    GeO_2 + TiO_2 + éventuellement triphényl-phosphite (56)
- Ou encore à base de dérivés du Titane :
  - TiO_2 + Triphénylphosphite (57)
  - $Ti(O\text{-}Bu)_4$ (58)

Avec chacun de ces catalyseurs nous avons réalisé un essai de polyester en maintenant constantes les autres conditions expérimentales et nous avons obtenu des résultats divers donnés dans le tableau I2.

CATALYSEUR	F°C	[7]	COULEUR ET ASPECT DU FIL DE P.T.E.G. OBTENU
Sb_2O_3 seul	244	0,3I	Gris-jaune, brillant
Sb_2O_3 + $\varnothing_3$-CH	244	0,33	Gris-pâle , brillant
Sb_2O_3 + H_3PO_4	243	0,30	Gris , brillant
Sb_2O_3 + $(\varnothing\text{-}O)_3\text{—}P$	244	0,35	Gris sale, brillant
$Ge(OC_2H_5)_4$ + TiO_2	242	0,50	Jaunâtre, mat
$Ge(OC_2H_5)_4$ + TiO_2 + Triphénylphosphite	242	0,45	Jaunâtre, mat
$Ge(OC_2H_5)_4$ + $(\varnothing O)_3\text{—}P$	235	0,28	Polyester beige très cassant et non filable
GeO_2 + TiO_2 + $(\varnothing O)_3\text{—}P$	243	0,42	blanc très mat et cassant
TiO_2 + $(\varnothing O)_3\text{—}P$	240	0,26	Polyester blanc très cassant . non filable.
$Ti(OBu)_4$	248	0,55	Blanc-jaunâtre, brillant et de bonne solidité.

Tableau I2

Comme on peut le constater à part ceux contenant une forte proportion d'oxyde de Titane, qui donne à la fibre un aspect blanc très mat, aucun des P.T.E.G. obtenus n'est blanc.

- Avec le trioxyde d'antimoine on obtient toujours un polyester gris sale; l'explication la plus probable de cette coloration est une réduction de Sb_2O_3 en antimoine métallique par le polyester fondu. Il est d'ailleurs possible de remédier à cet inconvénient en incorporant un oxydant en mélange avec le trioxyde d'antimoine (procédé DU PONT pour le "mylar").

- Avec tous les autres catalyseurs nous obtenons à partir du même "monomère" des polyesters de propriétés physiques très différentes (meilleurs résultats avec $Ti(OBu)_4$) mais toujours de même couleur : blanc jaunâtre ; comparés à des fils de polyester commercial les nôtres paraissent sales et passés au soleil, aussi avons nous pensé que cette coloration pouvait avoir pour origine une dégradation du téréphtalate de diméthyle lors de la transestérification. On sait en effet que le téréphtalate de diméthyle a tendance à redonner l'acide téréphtalique ou le monoester de l'acide téréphtalique par simple chauffage au dessus de I60°C, les traces d'acide libre ainsi formé suffiraient par la suite à entraîner la dégradation constatée.

Nous avons vérifié cette hypothèse en deux temps:

Ier Temps : Nous avons effectué une transestérification à plus haute température puis la polycondensation dans les conditions classiques et nous avons obtenu un P.T.E.G. brun-sale.

2ème Temps : Nous avons remplacé l'acétate de calcium par l'acétate de cadmium, catalyseur plus actif qui nous a permis de démarrer la transestérification à plus basse température, et d'autre part nous avons ajouté au départ un peu de méthanol qui stabilise à chaud la forme diester. Après polycondensation de ce monomère nous avons obtenu un polyester parfaitement blanc (fils transparents et brillants)comparable aux polyesters commerciaux .

A partir d'un "monomère" préparé dans les conditions ainsi déterminées nous avons réalisé une série de polycondensations avec comme catalyseur le tétrabutyltitanate $Ti(OBu)_4$, en faisant varier la durée totale de la réaction de I heure à 6 heures.

Nous avons trouvé :

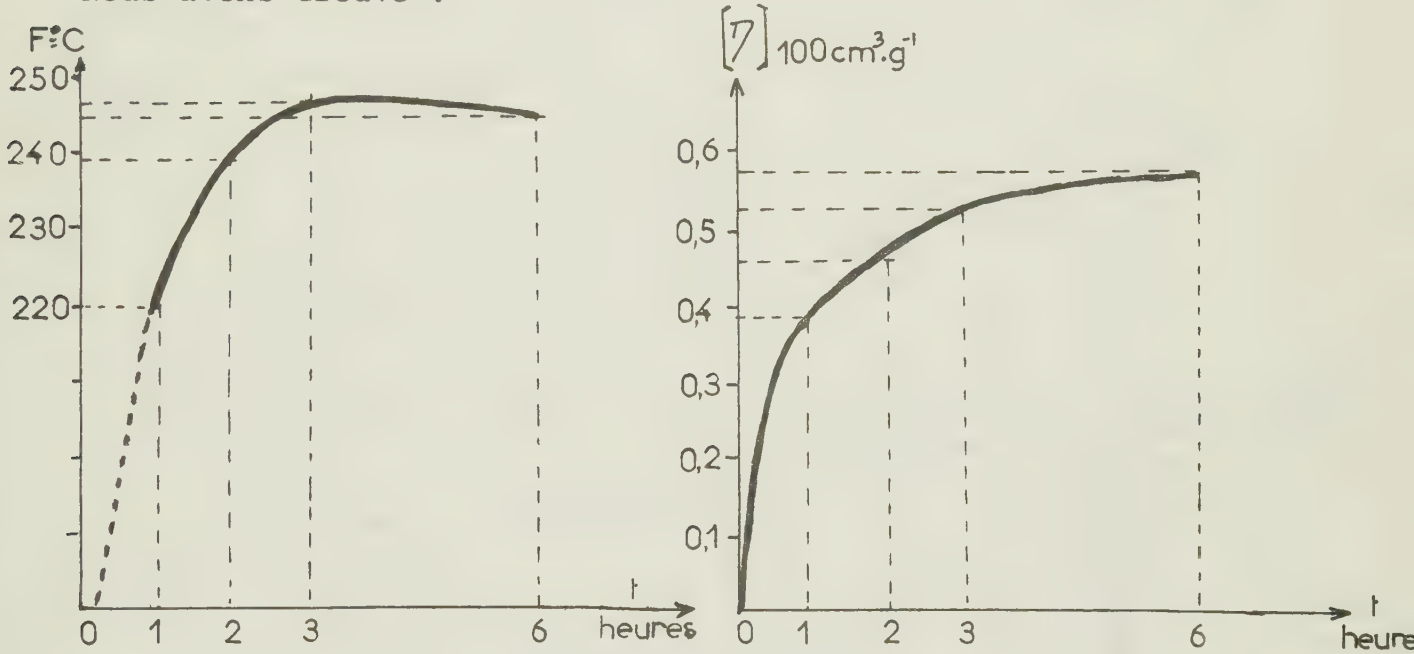


Fig. 8

Ceci montre bien que dans ces conditions et avec une durée de polycondensation de trois heures nous obtenons un polyester blanc, filable de propriétés voisines de celles des polyesters commerciaux et de façon reproductible ; il est d'ailleurs à noter qu'un léger dépassement du temps de réaction aura une influence négligeable sur le résultat final, quant à la température de réaction elle est fixée une fois pour toute par le thermostat du bain métallique, donc le seul paramètre délicat restant à contrôler est la pression dans le tube de polycondensation ; nous avons résolu ce problème, en incorporant à notre montage une microvanne permettant de régler parfaitement le débit d'azote, et un manomètre différentiel donnant

le vide fourni par la pompe, de sorte qu'il devient aisé de fixer le vide à la valeur voulue en jouant sur le débit d'azote (en supposant que la pompe donne toujours le même vide limite.

La conduite d'une expérience est décrite dans la partie expérimentale.

4) Spectres Infra-rouge et thermogrammes des polyesters obtenus.

a) Spectres I.R : Ils sont tous identiques en tout point à ceux décrits dans la littérature :(voir partie expérimentale)

Remarque : A partir du dimère il devient impossible de différencier les oligomères du P.T.E.G.

b) Thermogrammes : Dans la littérature (59) on trouve deux types de thermogrammes pour le P.T.E.G. suivant qu'il se trouve sous forme "amorphe" (état vitreux obtenu par refroidissement brutal du polyester fondu) ou fortement cristallisé (état obtenu après recuit).

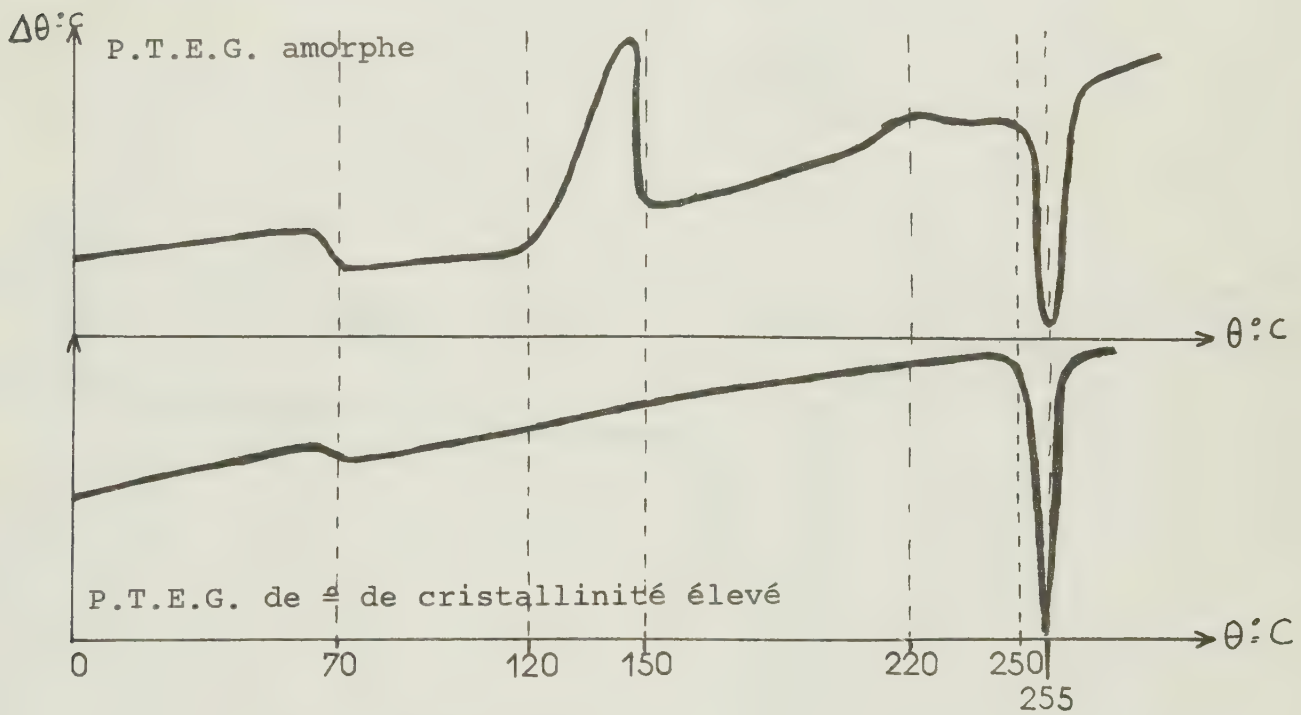


Fig. 9

Pour le P.T.E.G. amorphe on note :

- Une transition de 2nd ordre vers 70°C correspondant au point de transition vitreuse.
- Un pic de cristallisation exothermique vers I20-I50°C correspondant à une chaleur de transition de 7,9 cal.g^{-I}
- Le pic de fusion vers 255°C correspondant à une enthalpie de fusion de I4,0 cal.g^{-I}

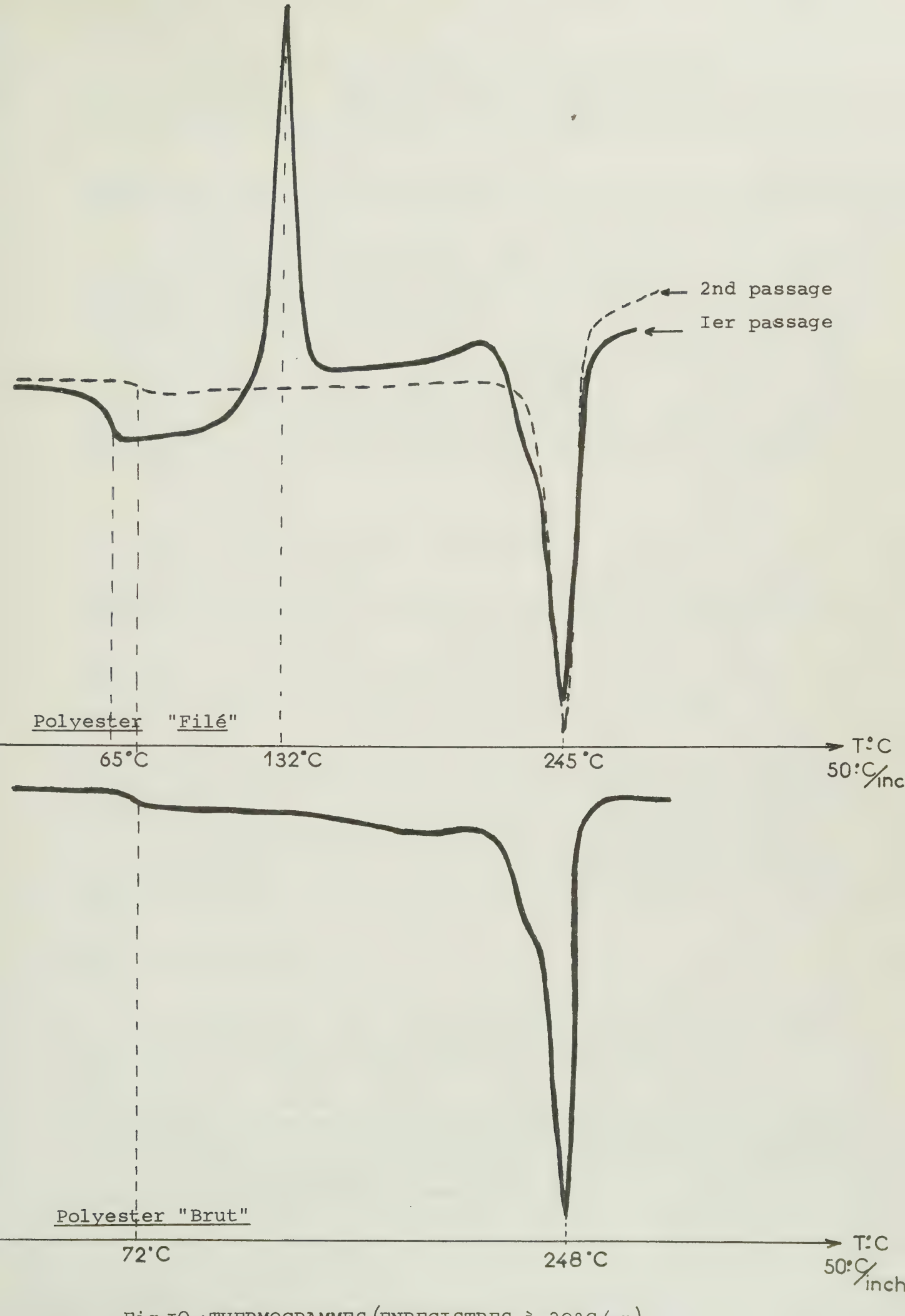


Fig.IO : THERMOGRAMMES (ENREGISTRES à 20°C/mn)

Pour le P.T.E.G cristallisé le point de transition est à peine perceptible, le pic de cristallisation a disparu, seul subsiste le pic de fusion correspondant à une enthalpie de fusion de I6,7 cal.g^{-1}

Remarque : Le point de fusion mesuré par la méthode de biréfringence pour le même polyester de masse M ≃ I8000 se situe entre 260 et 265°C.

Pour les polyesters que nous obtenons les thermogrammes correspondent très exactement au second type c'est à dire P.T.E.G fortement cristallisé ce qui semble assez normal compte tenu des conditions du refroidissement qui est très lent : deux heures pour passer de 280 à ≃ 50°C). Par contre les mêmes polyesters une fois filés donnent des thermogrammes correspondant au P.T.E.G à l'état amorphe ; en effet le fil lorsqu'il sort de la filière est refroidi brutalement dans l'eau froide de 280°C à ≃ 20°C ; il doit ensuite être recuit et étiré pour cristalliser et acquérir les propriétés mécaniques que l'on connaît. (voir figure IO).

II - COPOLYCONDENSATS : P.T.E.G. - COLORANTS

Introduction : La synthèse des copolycondensats est identique à celle du P.T.E.G. blanc, il suffit simplement d'introduire le comonomère (içi le colorant) en début de polycondensation.

Remarque : Nos colorants possèdent comme fonctions réactives des fonctions "alcools" ou des fonctions "esters d'éthyle".

Pour les colorants diols pas de problème : ils se comportent comme le téréphtalate de bis(βhydroxyéthyle) ; par contre les colorants du 2nd type devront au préalable subir une transestérification pour obtenir les esters de glycol, ce qui ne pose pas à priori de problème puisque le "monomère" que nous utilisons contient toujours le catalyseur de transestérification ainsi qu'une forte proportion d'éthylène glycol en excès (sans compter l'éthylène glycol libéré lors de la polycondensation).

I) Essais préliminaires :

Afin de vérifier la stabilité et la réactivité de nos colorants nous avons fait quelques essais avec plusieurs d'entre eux en quantité relativement élevée dans le copolymère.

I-a : Avec les diimides dérivés des anhydrides pyromellitique et naphtalène tétracarboxylique, à raison de deux pour cent de colorant nous obtenons des copolyesters à peine colorés ce qui confirme le manque de pouvoir colorant de ces produits que nous rejetons définitivement.

I-b : Avec les diimides dérivés du pérylène tétracarboxylique nous avons vérifié les points suivants :

α) Réactivité des fonctions esters en transestérification.

Pour nous placer dans les conditions de la polycondensation, nous avons pris comme diol un polyéthylène-glycol de masse molaire environ égale à 1000 et nous avons conduit la transestérification, sous vide de la trompe à eau, à 200-220°C pendant deux heures, avec comme catalyseur l'acétate de cadmium. Après refroidissement nous obtenons une pâte rouge, homogène et parfaitement soluble dans le Diméthylformamide ou l'acétone (solutions rouge-orangé très fluorescentes).

Conclusion : Les colorants N°2 et N°3 utilisés dans cet essai étant parfaitement insolubles dans les solvants cités, on peut dire que le colorant se trouve inclu dans les chaînes de polyéthylène-glycol donc la transestérification a bien lieu dans ces conditions.

β) Existence de la copolycondensation avec le P.T.E.G.

Nous avons réalisé un essai avec chacun des quatres colorants à raison de I % et avons obtenu les résultats donnés par le tableau I3.

Colorant	%	COPOLYESTER OBTENU [η]	F°C	Couleur	Remarques
N° I	I	0,47	246	Rouge	Difficilement filable non fluorescent
N° 2	I	0,52	247	Rouge-Orangé	Bien filable - fluorescen
N° 3	I	0,45	245	Rouge-Orangé	Filable - très fluorescer
N° 4	I	0,50	246	Rouge-Orangé	Bien filable - Très fluorescent

Tableau I3

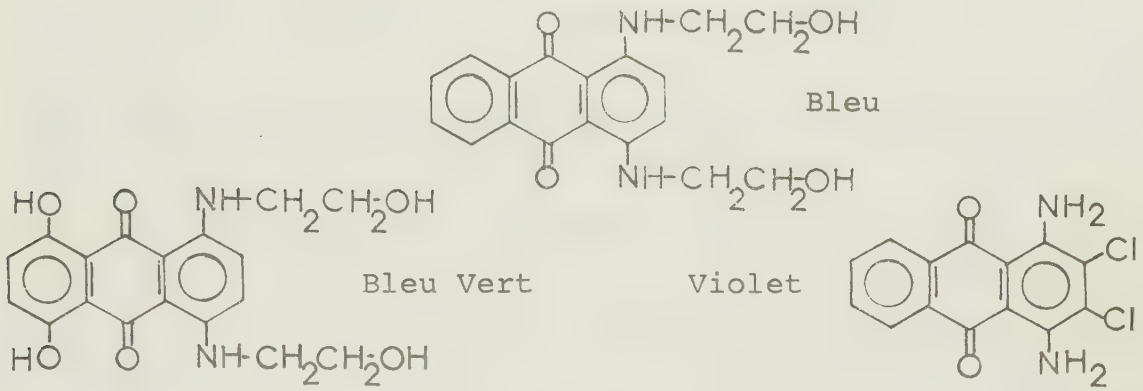
Remarques : - Les pourcentages de colorant sont toujours indiqués par rapport à la masse finale de copolyester.

- Les spectres infra-rouge des copolycondensats ne sont pas sensiblement différents de ceux des homopolyesters ce qui est normal car I % de colorant est une valeur inférieure à la limite de détection de la spectroscopie I.R.

- La présence du colorant ne modifie pas la réaction de polycondensation.

- Les produits obtenus sont très durs et difficiles à broyer.

I-c : Nous avons alors essayé d'autres colorants dont plusieurs colorants anthraquinoniques classiques à savoir :



Pour ces trois colorants nous avons observé une réduction de la fonction anthraquinonique par le polyester fondu, ce qui entraine une dégradation de ce dernier ; les polyesters obtenus sont gris et très cassants ($[\eta] < 0{,}30$ et $F < 240°C$). En conséquence nous n'avons pas continué à travailler avec ces colorants.

I-d : Preuves de copolycondensation dans le cas des colorants dérivés du pérylène.

- Un moyen simple de mettre en évidence la copolycondensation consiste à dissoudre le polymère obtenu dans le mélange 50/50 d'acide trichloroacétique et de chloroforme, qui est un excellent solvant du P.T.E.G et un assez mauvais solvant des pigments de pérylène. On obtient des solutions limpides fortement colorées et très fluorescentes qui par addition d'un non solvant (éthanol par exemple) laissent reprécipiter le polymère coloré, le filtrat redevenant pratiquement incolore.

Ce premier test sans être formel indique que le colorant est probablement inclusdans les chaînes de polyester.

Conclusion : De ces essais préliminaires il ressort que moyennant un choix judicieux des colorants à utiliser il est très probablement possible de synthétiser des copolyesters (P.T.E.G - colorant) et ceci sans trop modifier les propriétés du P.T.E.G. Nous nous sommes en conséquence proposés d'étudier plus en détail le phénomène de copolycondensation et ses conséquences sur les propriétés des polymères obtenus et sur les solidités de la coloration. Dans un premier temps nous nous intéresserons uniquement aux colorants dérivés du pérylène, puis nous essayerons d'étendre nos conclusions aux autres classes de colorants présélectionnés.

2) Etude des copolycondensats : P.T.E.G - Colorants dérivés du Périylène.

Pour chacun des quatre colorants sélectionnés, nous avons réalisé une série de copolycondensats en faisant varier la concentration en colorant de O à IO % et pour chaque série, nous avons étudié l'influence de la copolycondensation sur :

- Les caractéristiques physiques du polymère (viscosité, point de fusion).
- La qualité de la coloration (nuances et solidités).

2-a : Conséquences de l'introduction de motifs colorants sur les caractéristiques physiques du polymère.

α) Nous donnons pour chaque colorant les courbes $[\eta] = f$ (% colorant) et $F = f$ (%colorant) (voir figures II et I2)

Remarques : - Les viscosités intrinsèques sont mesurées à 25°C, en solution dans l'O.Chlorophénol (voir partie expérimentale)

- Les points de fusion des polymères sont tous déterminés par analyse thermique différentielle.

β) Interprétation : A l'examen des courbes $[\eta] = f$ (% colorant) on constate dans tous les cas un maximum pour une teneur en colorant comprise entre O,I et O,I5 % puis un minimum aux environs de I % en colorant et une remontée très nette au delà de 3-4 %.

Cette allure se retrouve parfaitement sur les courbes $F = f$ (% colorant).

Remarque : L'existence d'un maximum de viscosité pour des copolycondensats avait déjà été signalée par Hamy, Bonnet et Gangneux(60). Ce phénomène peut-il être considéré comme une preuve de copolycondensation ?

Pour nous en assurer, nous avons vérifié que la viscosité propre du colorant est négligeable (toujours en solution dans l'O.Chlorophénol à 25°C) et que le phénomène disparaît lorsque le colorant se trouve simplement dispersé dans la masse de polyester (coloration "masse") et non plus inclus dans les chaînes.

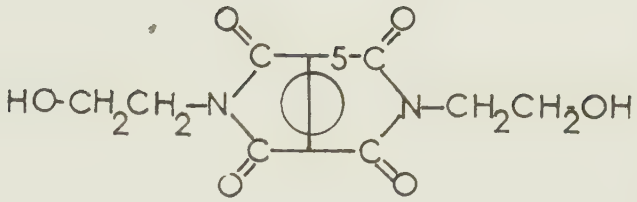
Exemples : - P.T.E.G. commercial non coloré $[\eta] = 0,58$

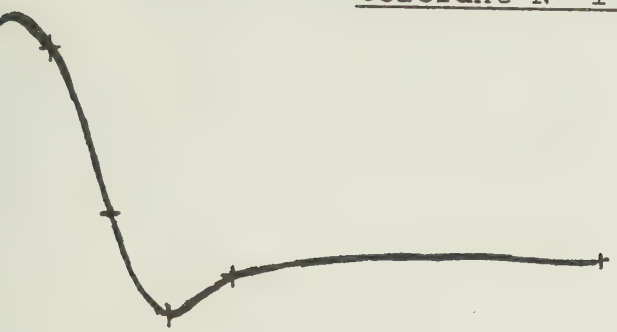
- P.T.E.G. commercial coloré dans la masse par O,I % du colorant N° 4 : $[\eta] = 0,56$

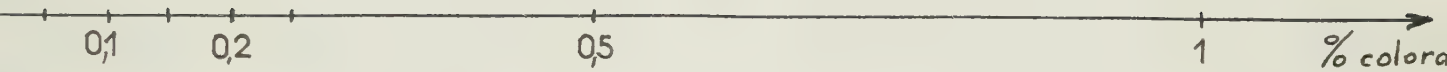
- P.T.E.G. commercial coloré dans la masse par 5 % du colorant N° 4 : $[\eta] = 0,43$

$[\eta]$. 100 $cm^3.g^{-1}$

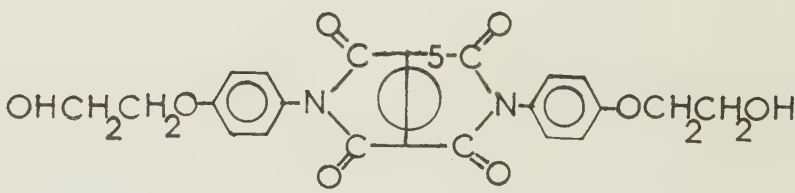
Colorant N° I







Colorant N°2



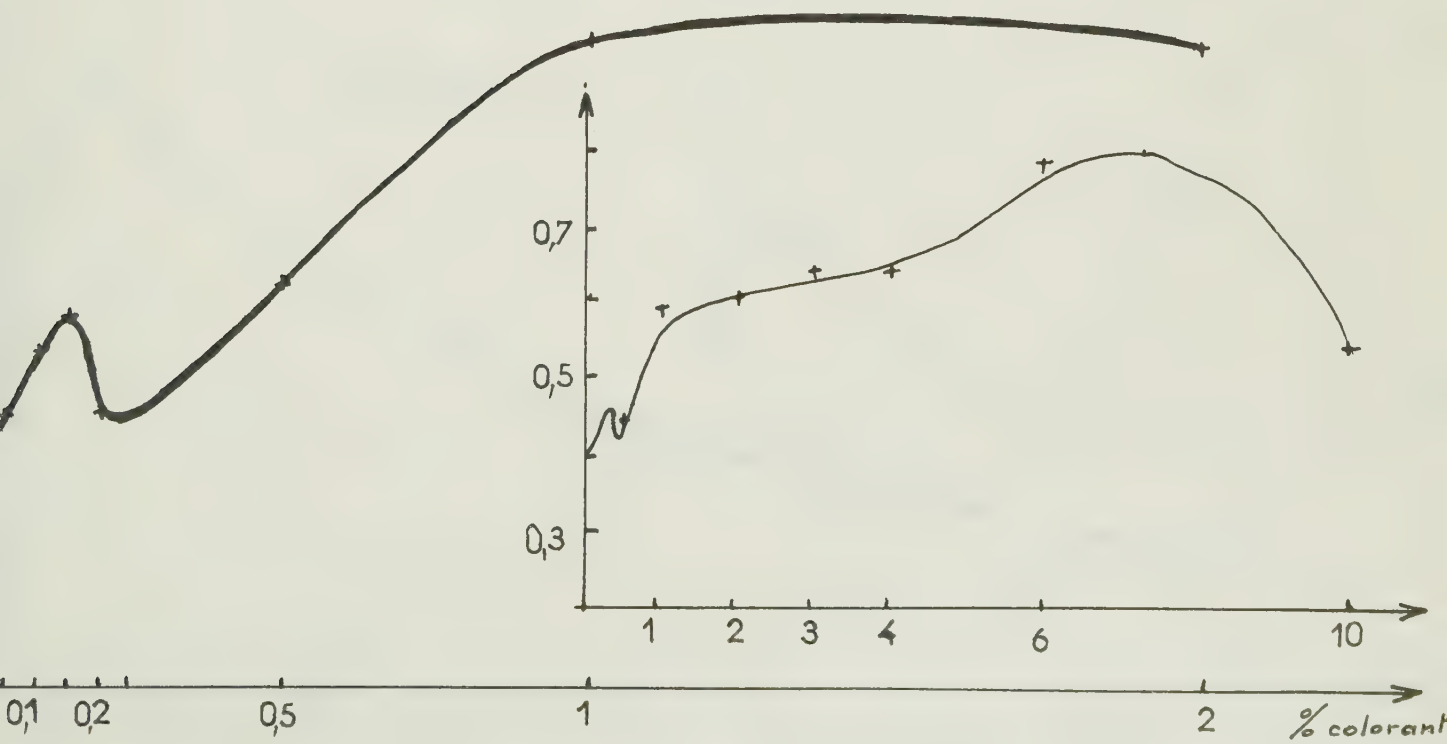
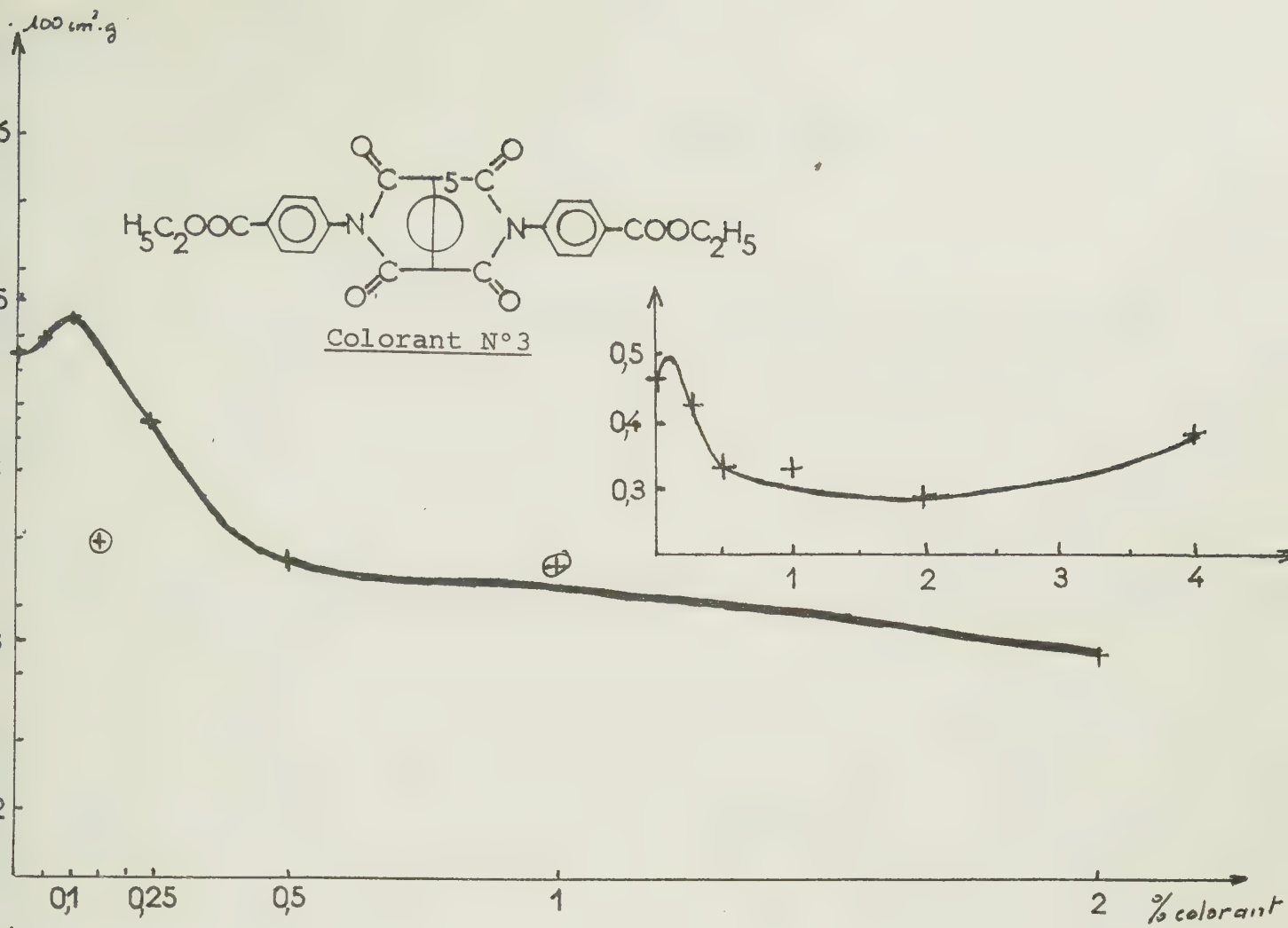


Fig II : COURBES $[\eta] = f$ (% colorant)



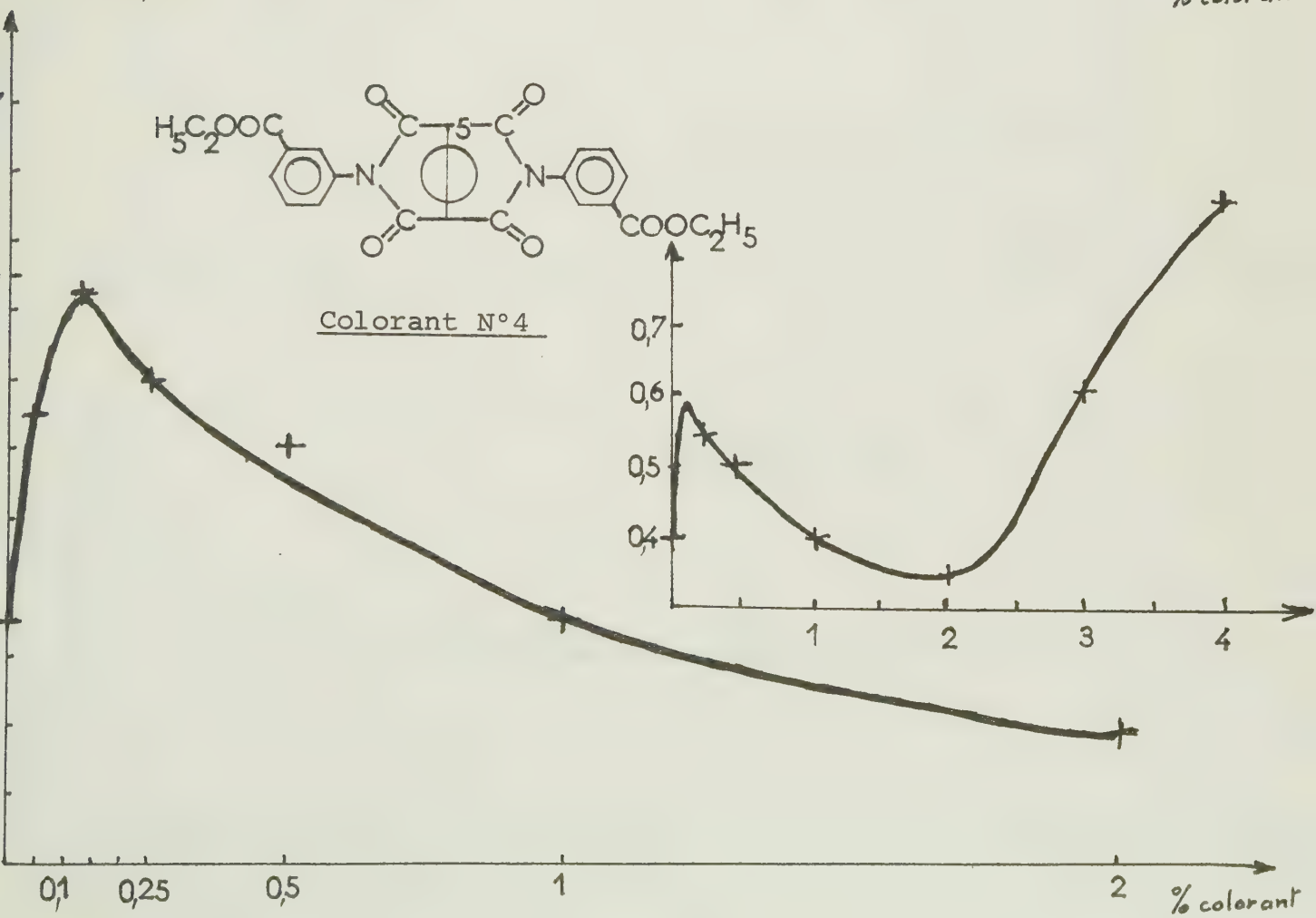


Fig. II Bis : COURBES $[\eta] = f$ (% COLORANT)

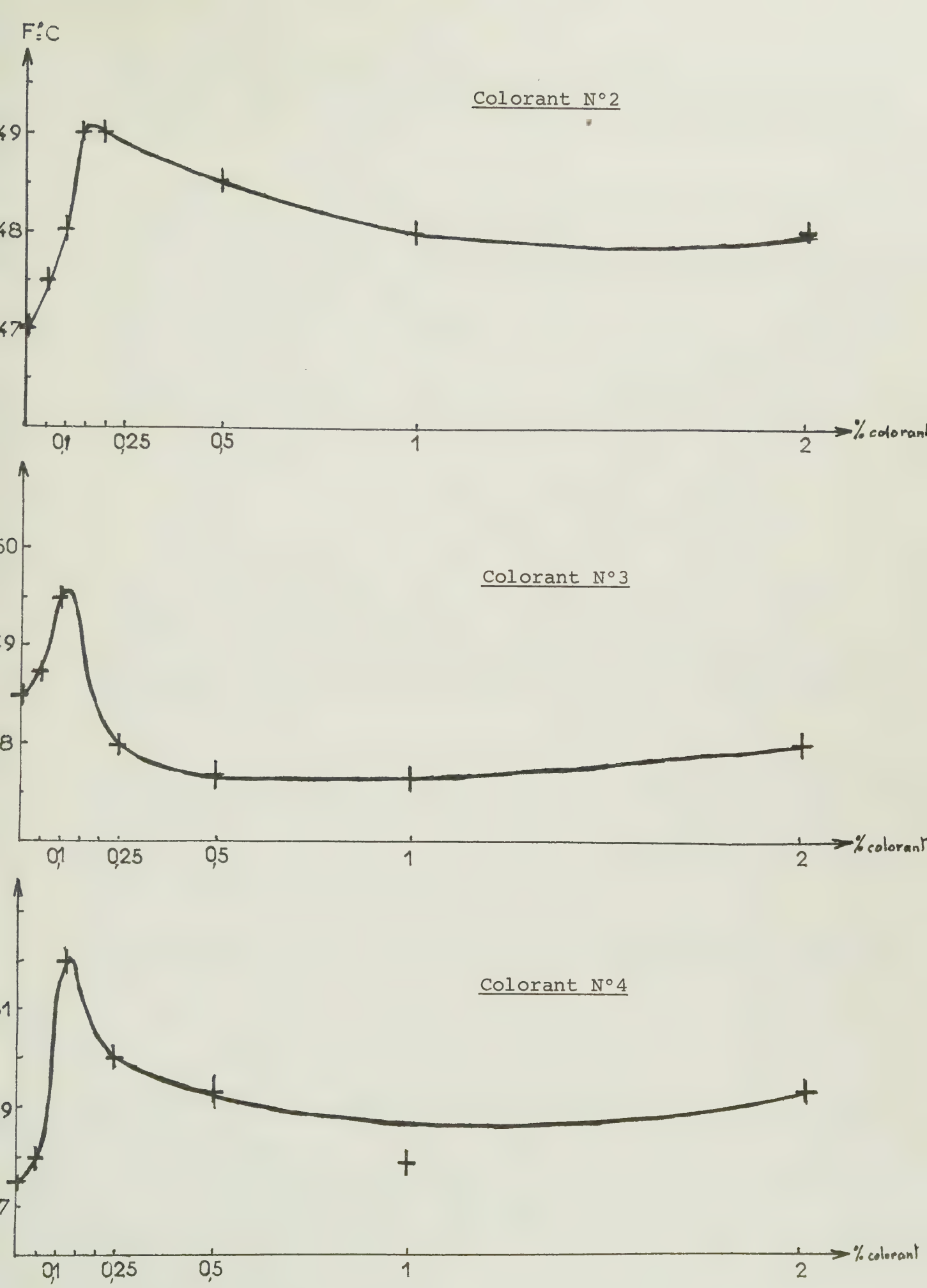
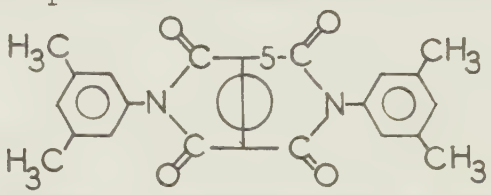


Fig. I2 : COURBES F°C = f(% Colorant)

Donc le fait de mélanger un colorant à un polyester déjà existant ne modifie pas sa viscosité intrinsèque. (la diminution observée est liée à la dilution du polymère avec un produit de viscosité négligeable).

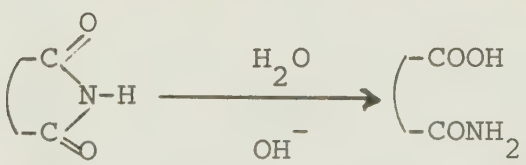
Mais cette expérience n'est pas suffisante car on pourrait fort bien imaginer que le colorant, qui est introduit en cours de synthèse du polyester, (grosse différence avec la coloration "masse") puisse jouer un rôle de catalyseur. Hypothèse d'autant plus digne d'être vérifiée que parmi la multitude des catalyseurs de polycondensation cités dans les brevets, certains ont une structure voisine de celle de nos colorants et 0,I % semble une valeur tout à fait raisonnable. Afin d'éliminer cette hypothèse nous avons réalisé dans les mêmes conditions que précédemment une série de polycondensats mais en introduisant un colorant(de la même famille) dépourvu de fonctions réactives donc ne pouvant pas copolycondenser. Nous avons choisi un produit commercial : le "rouge permanent BL" de structure :



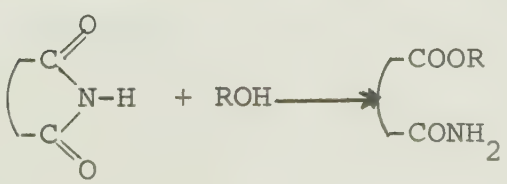
La courbe $[\eta] = f$(% colorant) correspondant à cette série (figure I3) ne présente plus de maximum entre 0,I et 0,I5 % de colorant, nous pouvons donc considérer ce maximum comme étant lié à l'existence de la copolycondensation, il en constitue donc une preuve, ou du moins un fort argument en faveur de l'existence d'une copolycondensation entre le colorant et le monomère du P.T.E.G.

Il reste à expliquer l'augmentation considérable de viscosité intrinsèque des produits obtenus avec des teneurs en colorants de l'ordre de plusieurs %. Il est à noter que la viscosité du polymère à l'état fondu augmente dans des proportions non moins considérables au point de stopper la réaction, ce qui nous fait penser à des phénomènes de greffages.

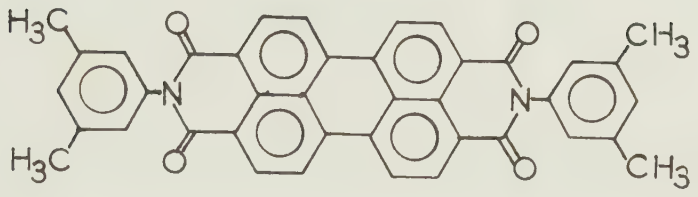
Par ailleurs on sait que les fonctions imides sont susceptibles de s'hydrolyser à froid en milieu basique selon la réaction :



de même à chaud en présence d'alcool il se produit la réaction :



Rouge PERMANENT BL



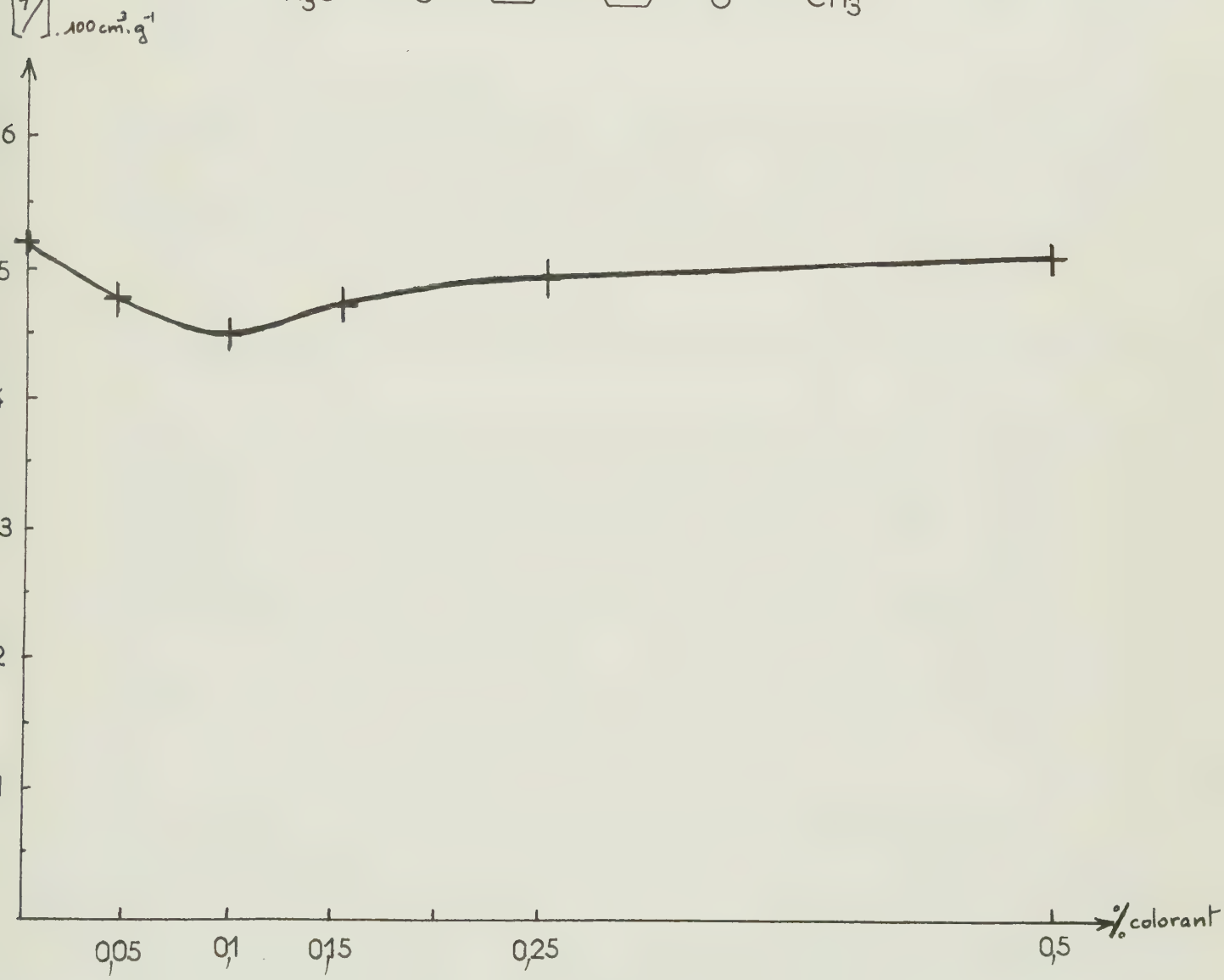
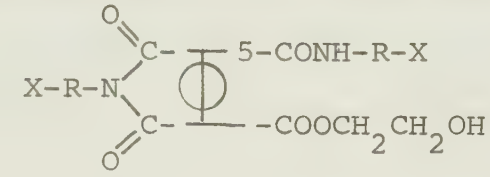


Fig. I3

d'où l'hypothèse suivante : à 280°C en présence d'éthylène glycol certaines fonctions imides de nos colorants seraient hydrolysées ce qui conduirait à des produits trifonctionnels (ou même tétrafonctionnels) entraînant des réactions de greffages (ou de pontages) entre chaînes.

Exemple de produit trifonctionnel :



Cependant le fait que les produits restent solubles (quoique plus difficilement) montre que les pontages entre chaînes restent limités.

Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse en incorporant en début de polycondensation un composé tétracarboxylique, mais nous n'avons pas obtenu de copolyester (après dissolution du produit obtenu dans l'O.Chlorophénol le pérylène précipite au fond de la solution) ; il aurait probablement fallu faire cette expérience avec le Tétraester de glycol du Pérylène Tétracarboxylique.

2-b : Influence de la copolycondensation sur la qualité de la coloration.

Pour étudier cette influence, nous avons fait filer dans les mêmes conditions nos copolycondensats et de simples mélanges de nos colorants avec du polyester commercial (coloration "masse" classique). La comparaison des fils obtenus (pour la même teneur en colorant) nous a permis non seulement de juger de l'intérêt de ce nouveau mode de coloration, mais aussi d'apporter la preuve que nos produits étaient effectivement des copolycondensats.

Les conditions de filage sont décrites en partie expérimentale.

Premières constatations visuelles :

- Tous nos copolyesters sont parfaitement filables et les fils obtenus ont des caractéristiques convenables (résistance mécanique, transparence, brillance).

- Leurs nuances vont de l'orangé pâle (très fluorescent en jaune-vert) au bordeaux très profond, suivant la teneur en colorant (qui varie de 0,05 % à 3%). Cette variation de nuance étant dûe essentiellement à l'extinction progressive de la fluorescence : pour 0,2 % de colorant on obtient un orangé clair encore très fluorescent ; à 0,5 % de colorant un orangé vif et au delà de I % des teintes profondes tirant sur le rouge-bordeaux et pratiquement plus de fluorescence.

-A concentration égale on note très peu d'écarts entre les quatre colorants, les deux premiers étant simplement un peu plus rouges que les deux autres.

Etude comparée des fils de copolyesters et des fils de polyesters colorés dans la masse. Nous avons fait cette étude pour une teneur en colorant de 0,5 %.

Les résultats sont donnés dans le tableau I4.

Les solidités "lumière" sont déterminées par exposition sous une lumière intense dans un appareil appelé Xénotest . Une échelle logarithmique allant de I à 8 permet de classer les colorants en fonction de leur plus ou moins grande résistance à la lumière.

La solidité au frottement notée de I à 5 caractérise la difficulté d'extraction du colorant (de l'application étudiée) par frottement avec un morceau de tissu imbibé de perchloréthylène.

Conclusion : - En ce qui concerne l'aspect (jugé visuellement) les copolycondensats semblent dans l'ensemble plus vifs, plus brillants et surtout plus homogènes. Les observations au microscope montrent des points noirs qui sont incontestablement des hétérogénéîtés formées par du colorant non dissout ou du moins mal dispersé ; ces hétérogénéîtés sont beaucoup plus nombreuses dans la coloration "masse" que dans les copolyesters.

- Au point de vue solidités, il y a très peu de modifications. Les matériaux obtenus par coloration "masse" étant déjà très bons, nous ne pouvions pas attendre d'améliorations spectaculaires d'autant plus que le support est de moins bonne qualité dans nos copolyesters que celui constitué par le polyester commercial utilisé pour les applications "Masse". C'est d'ailleurs probablement ce qui explique les légères diminutions observées pour deux des valeurs du tableau.

2-c : Preuves de copolycondensation :

Le fait de posséder pour chaque colorant un témoin sous forme de simple mélange mécanique avec du polyester commercial nous a permis de mettre au point trois tests prouvant que l'on a affaire à un copolycondensat ou a une dispersion.

Ier Test : Extraction du colorant par un non solvant du polyester.

Le meilleur solvant des dérivés du pérylène qui soit un mauvais solvant du polyester semble être l'acide formique à froid.

Tableau N° I4		- Couleur - Fluorescence	Rendement coloristique	Aspect du fil	Solubilité observations au microscope (G=600)	Solidité lumière	Solidité Frottement
Colorant N°I	Colo- : Copo- ration : lyester "Masse" :	- Ecarlate - Orangé	T. Bon	-lisse homogène brillant	T. Bonne	5-6	5
		- Ecarlate - Orangé	T. Bon	- rugueux - brillant	moyenne nombreux points noirs de colorant non dissout	6.7	5
Colorant N°2	Colo- : Copo- ration : lyester "Masse" :	- Ecarlate nuance plus pure - jaune orangé	T. Bon	-lisse homogène - brillant	T. Bonne	6-7	5
		- Ecarlate - Orangé	T. Bon	- Rugueux - mat	moyenne nombreux points noirs	6-7	5
Colorant N°3	Colo- : Copo- ration : lyester "Masse" :	-Ecarlate nuance beaucoup plus jaune et plus pure -Orangé vif	T. Bon	-Régulier, homogène mais rugueux	Bonne quelques points noirs	6-7	4
		-Rouge Carmin -Peu fluorescent	T. Bon	- Très rugeux	Moyenne nombreux points noirs	6	5
Colorant N°4	Colo- : Copo- ration : lyester "Masse" :	-Ecarlate nuance plus jaune et plus pure - Jaune orangé	T. Bon gain important	-Homogène mais rugueux -très brillant	Moyenne quelques points noirs	6	5
		- Rouge - Peu fluorescent	Bon	plus lisse mais moins brillant	peu soluble	7	5

Tableau N° I4

D'où le test simple suivant :

- Dans un tube à essai (I) on place environ 0,5 g. de P.T.E.G coloré dans la masse.
- Dans un autre tube (II) on place environ 0,5 g. de copolyester

On ajoute alors dans les deux tubes 5 cm^3 d'acide formique et au bout de quelques minutes on constate que le contenu du tube(I) se colore uniformément en orangé vif alors que le polyester se décolore en surface. Par contre dans le tube (II) le copolyester semble intact et la solution n'est que très peu colorée en rose orangé.

2ème Test : Il consiste à dissoudre le polyester coloré dans un non solvant du pigment, de sorte que si celui-ci est inclus dans les chaînes il se trouvera solubilisé par force sinon il précipitera au fond de la solution. Cette technique présente une difficulté dans le cas des polyesters car les solvants dont nous disposons (phénols, mélange : phénol-tétrachloréthane, ou mélange : acide trichloracétique-chloroforme) sont tous des solvants des dérivés du pérylène. Nous avons donc dû nous rabattre sur des solvants comme le tétrachloréthane seul, le diméthyl-formamide ou les dérivés chlorés du benzène qui gonflent le polyester en donnant des gels. En opérant de la même manière que pour le test N°I on constate que c'est la solution contenue dans le tube (II) qui cette fois est la plus colorée (gel uniformément coloré alors que dans le tube (I) le colorant se rassemble à la surface (au dessus du gel) comme par un phénomène de décantation.

3ème Test plus délicat : Chromatographies sur couches minces :

Sur des couches minces de silice, on dépose des taches suffisamment colorées à partir de solutions concentrées dans l'O.Chlorophénol des polyesters colorés dans la masse et des copolycondensats. (voir partie expérimentale).

Puis on procède à plusieurs élutions successives avec le chloroforme comme éluant. On observe la montée d'une tache colorée dans le cas de la coloration "Masse", alors qu'avec le copolycondensat le colorant reste lié au polyester et ne monte pas.

Ce test plus fin est donc une preuve réelle de copolycondensation. Appliqué à une série de copolycondensats à teneur variable en colorant, il nous permet d'affirmer que la copolycondensation est totale jusqu'à 0,5 % de colorant mais qu'au delà de I % elle n'est que partielle sans qu'il nous soit possible de dire quelle est la fraction de colorant inclus dans les chaînes.

Remarque - Pour des concentrations en colorant de l'ordre de 0,5 à I % les méthodes physiques :I.R; R.M.N. ; A.T.D.. ne sont d'aucun secours, leur seuil de sensibilité se situant au delà de ces valeurs. Par contre en spectrographie visible on pouvait espérer une certaine modification du spectre d'absorption puisque

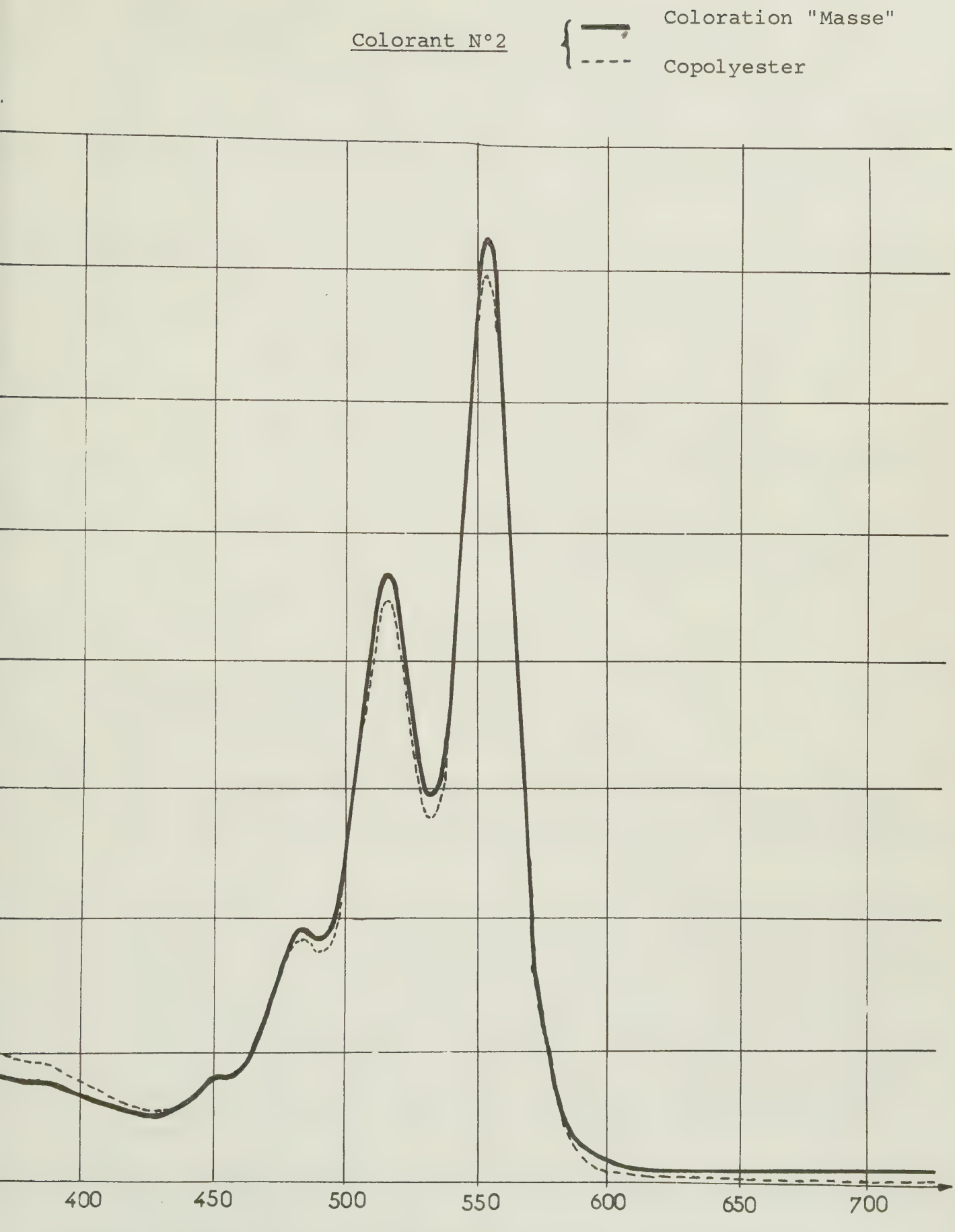
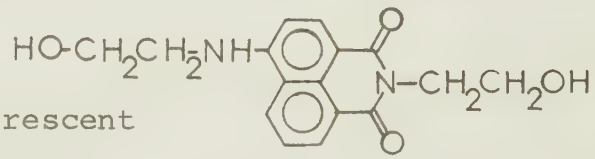


Fig. I4 = Spectres d'absorption en visible (Solutions dans l'O. Chlorophénol)

l'on modifie les fonctions terminales des colorants ; mais il n'en est rien , les spectres d'absorption des solutions dans l'O.Chlorophénol de copolyester et de polyester coloré dans la masse sont parfaitement superposables entre 400 et 750 nm. (voir figure I4).Il est à noter que les deux spectres se différencient à partir de 400 nm, il serait donc particulièrement intéressant de tracer les spectres d'absorption en U.V. malheureusement nous n'avons trouvé aucun solvant du polyester utilisable en U.V.

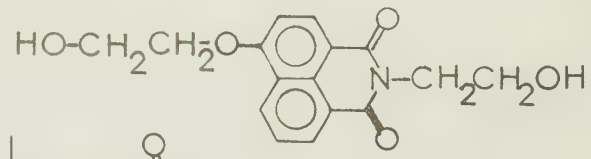
3) Extention de l'étude aux colorants dérivés de l'anhydride bromo-4 naphtalique.

Ce sont : - Le colorant N° 5

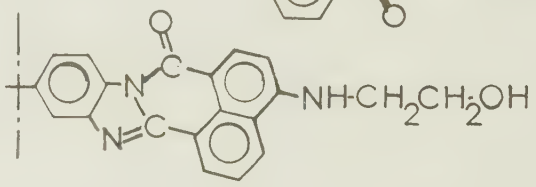


Jaune-vert très fluorescent

- L'azurant N° I



- Le colorant N° 6



Jaune d'or

L'étude sera analogue à la précédente.

3-a Propriétés des polyesters obtenus

∝) $\boxed{[\eta] = f(\%\ \text{colorant})}$ (voir figure I5)

- Avec le colorant N°5 on observe une courbe de même allure que pour les colorants de pérylène, signe d'une copolycondensation correcte bien que les amplitudes des variations de $[\eta]$ soient plus faibles.

- Avec l'azurant N°I : les produits obtenus, bien que fluorescents sous une lampe à rayons Ultra-violets (fluorescence bleu ciel), présentent un aspect jaunâtre de polyester dégradé dû très probablement à un défaut de stabilité thermique de l'azurant; la décomposition partielle de celui-ci entraînant inévitablement une certaine dégradation du polymère ; ce qui expliquerait l'allure de la courbe. De toute façon les résultats obtenus avec ce produit ne sont pas exploitables même si comme nous le pensons la majeure partie de l'azurant est effectivement intacte et incluse dans les chaines de polyester (fluorescence intense).

- Avec le colorant N°6 on obtient une courbe très différente des précédentes, on doit donc se demander si la copolycondensation a bien eu lieu :

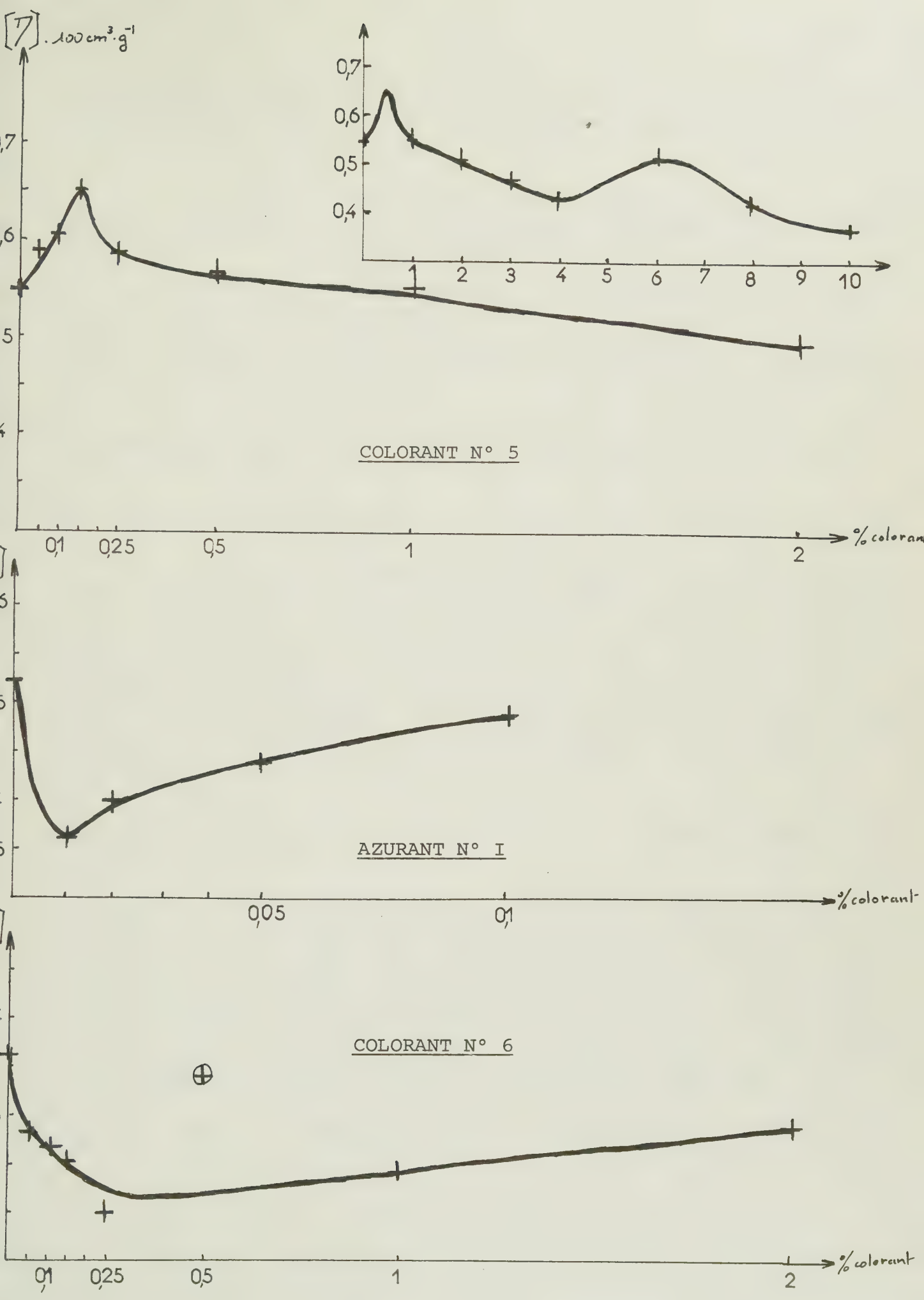


Fig. I5 Courbes $[\eta] = f$ (% Colorant)

Vérification : Test N°2 : après dissolution des polyesters dans l'O.Chlorophénol, les solutions obtenues sont peu colorées et on observe de fines particules de colorant, en suspension, qui se déposent en quelques heures.

Nous pouvons donc dire qu'avec ce colorant nous n'avons pas réussi à obtenir des copolycondensats; probablement à cause de sa trop faible solubilité dans le polyester fondu.

Ceci nous est confirmé par l'étude des fils : on ne constate aucune différence de solidités entre le "copolycondensat" et la coloration "masse" (6 à la lumière ; 5 au frottement) et l'observation au microscope montre de très nombreux agglomérats de colorant non dissout, dans les deux cas.

Conclusion : Ce colorant bien qu'intéressant pour sa nuance (jaune d'or) doit être abandonné pour notre étude.

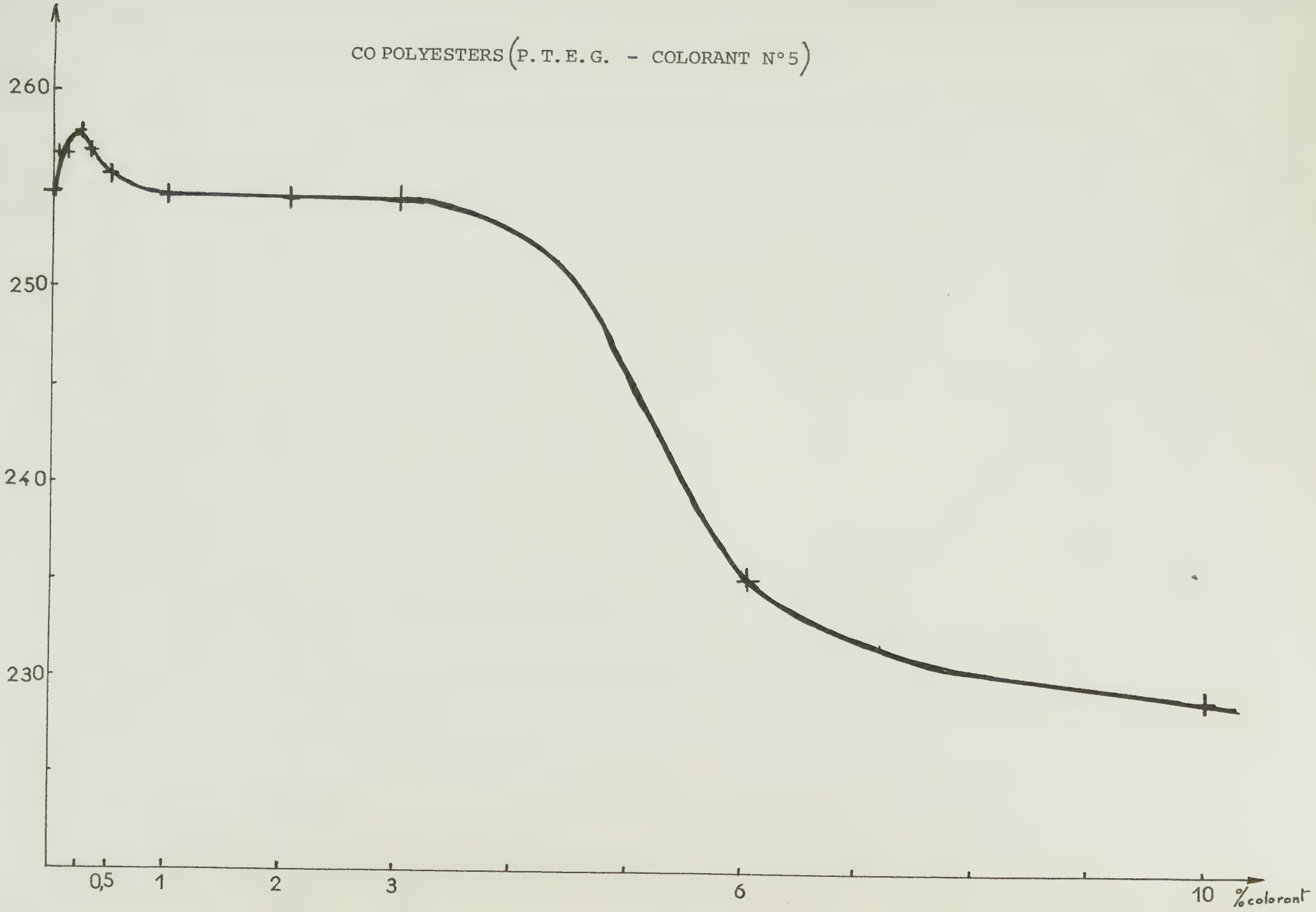
3) Courbe F°C = f(% colorant) pour le colorant 5 uniquement (fig.I6)

On retrouve la même allure, que pour la courbe de viscosité, jusqu'à 3 % puis une chute brutale de la température de fusion entre 3 et 6 %. On peut se demander à quoi est dû ce phénomène et s'il est en relation avec la fusion propre du colorant (2I9°C). La première explication pourrait être que le pic observé en A.T.D. vers 230-235°C corresponde à la fusion du colorant non inclus dans les chaines (ce qui suppose que la copolycondensation ne soit pas totale) ; mais alors on peut faire les remarques suivantes à propos des thermogrammes enregistrés pour les copolycondensats à 6 et IO % de colorant (fig.I7)

- On devrait observer un second pic vers 250-5°C correspondant à la fusion du polyester.

- Ce pic de fusion s'il correspond au colorant non inclus représente au maximum 6 à IO % de la masse totale donc la surface du pic devrait être de l'ordre du dixième de celle du pic de fusion d'un polyester pur. Ces deux remarques nous permettent de rejeter cette explication : les fusions observées sont bien celles des polymères, et il faut admettre que par copolycondensation avec IO % de colorant on obtient un nouveau polyester de propriétés très différentes de celles du P.T.E.G. (viscosité intrinsèque et résistance au broyage comparables mais point de fusion nettement plus bas).

Une autre observation vient confirmer notre analyse :


CO POLYESTERS (P. T. E. G. - COLORANT N° 5)
260
250
240
230
0,5
1
2
3
6
10
% colorant

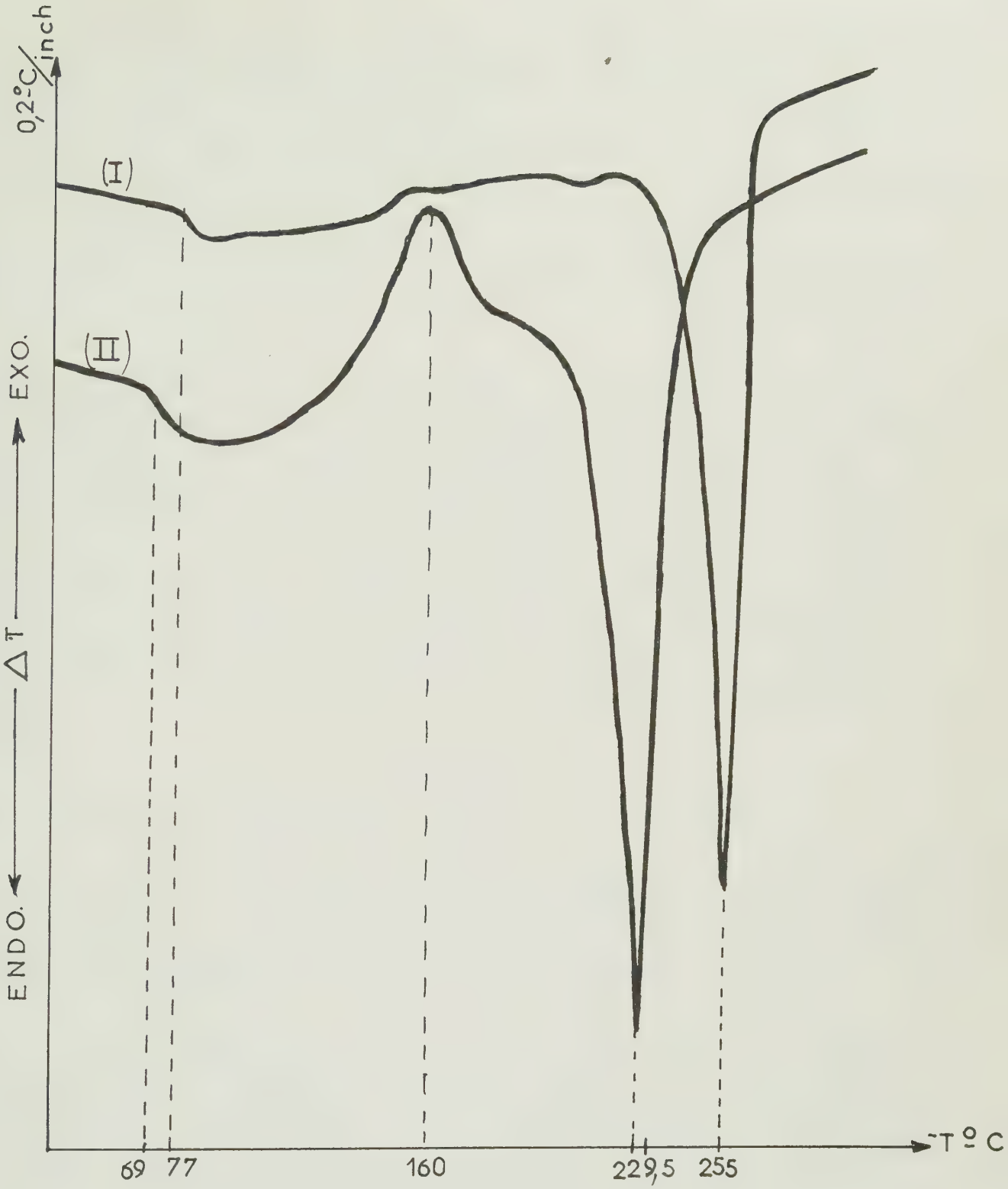


Fig.I7 : Thermogrammes enregistrés à 20°C/mn

(I) : P.T.E.G. Blanc

(II) : Copolyester { P.T.E.G. ; Colorant 5 : IO %

Le colorant N°5 utilisé en coloration "masse" montre une nette insuffisance de stabilité thermique. En effet après un séjour de IO à 20 mn dans le polyester fondu, il se dégrade progressivement pour donner un produit de couleur brun sale. Donc ce même colorant chauffé à 280°C dans le polyester fondu pendant deux heures lors de la polycondensation, s'il n'avait pas polymérisé devrait-être complètement dégradé, or ce n'est pas le cas. Le copolycondensat à IO % en colorant, filé en mélange avec 20 fois son poids de polyester commercial blanc redonne exactement la nuance obtenue en coloration "masse" avec 0,5 % de colorant (même nuance aussi que le copolycondensat à 0,5 %)

Conclusion : Tout le colorant (jusqu'à IO % dans nos essais) a entièrement copolycondensé avec le monomère du P.T.E.G. le nouveau polyester obtenu est de structure légèrement différente de celle du P.T E.G., ce qui est logique vu la quantité de motifs colorants incorporés dans les chaînes ; il est en outre fortement coloré ce qui permet de l'utiliser à son tour pour colorer du polyester dans la masse. On entrevoit là une autre application possible des copolyesters colorés : Préparer des copolyesters renfermant 30 à 50 % de colorant, de tels produits, véritables colorants macromoléculaires, présenteraient à la fois les facilités d'emploi des colorants et les solidités des copolycondensats, de plus ils seraient parfaitement compatibles avec le milieu d'utilisation puisque de structure très voisine.

3-b : Qualité de la coloration (colorant N°5 uniquement)

Outre la nette amélioration de stabilité thermique du copolycondensat coloré par rapport au colorant brut, on note également une légère amélioration de la solidité lumière (5contre 4). La solidité au frottement est excellente aussi bien pour la coloration masse que pour le polycondensat (5 dans les deux cas).

Les fils obtenus par les deux méthodes sont d'un beau jaune-vert très fluorescent, ils sont brillants, lisses et parfaitement homogènes. L'examen au microscope montre une bonne solubilité du colorant dans le polyester. Les fils obtenus avec les différents copolycondensats présentent une coloration suffisante en nuance vive pour 0,5 à I % de colorant,au delà de I % il y a extinction de la fluorescence et la nuance obtenue est plus terne.

3-c : Autres preuves de copolycondensation :

Ier Test : Extraction du colorant

Le colorant N°5 est soluble dans de nombreux solvants tels que : alcools, acétone, éther, D.M.F... or, même à reflux dans ces solvants nous ne sommes pas parvenus à extraire le colorant : celui ci reste bien fixé au polymère.

2ème Test : Il est impossible à réaliser dans ce cas car tous les solvants du polyester dissolvent aussi le colorant.

3ème Test : Chromatographies sur couches minces :

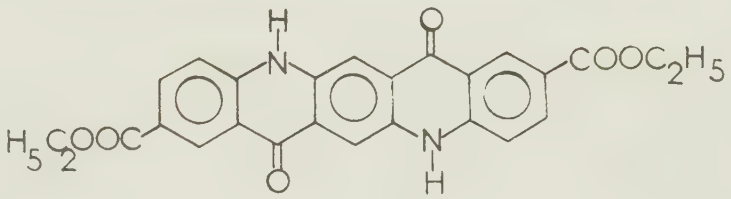
On opère de la même façon que pour les dérivés du pérylène (voir partie expérimentale).

Méthodes physiques : On a vu que pour les fortes concentrations, il était possible de mettre en évidence la copolycondensation par analyse thermique différentielle ; c'est beaucoup plus difficile en spectrographie infra-rouge car aucun pic spécifique du colorant ne se distingue des pics du polyester. En spectrographie visible les deux spectres sont parfaitement superposables sauf au voisinage de l'U.V donc comme pour les dérivés du pérylène il serait utile de pouvoir tracer les spectres d'absorption en U.V.

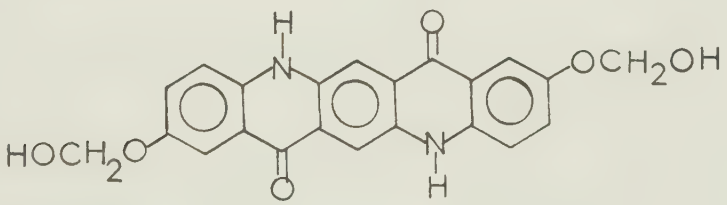
4) Extension de l'étude aux colorants de Quinacridone.

4-a : Avec les trans-quinacridones linéaires :

Colorant N°7



Colorant N°8



α) Propriétés physiques des copolymères :

. Avec le colorant N°7 nous n'avons fait que deux essais à 0,5 et I % mais nous n'avons pas obtenu les copolycondensats correspondants. Les fils sont peu colorés et on remarque de nombreux points foncés, probablement des agglomérats de colorant.

Vérification : Par dissolution du polyester dans l'O.Chlorophénol ou le tétrachloroéthane on obtient une solution pratiquement incolore et tout le pigment se redépose : il n'y a donc pas eu de copolycondensation, probablement à cause de l'insolubilité de ce colorant (qui est en fait un excellent pigment).

Nous avons donc abandonné l'étude de ce colorant.

. Avec le colorant N°8 plus soluble que le précédent nous sommes parvenus à le faire réagir avec le monomère du P.T.E.G. du moins pour les faibles concentrations en colorant.

Nous donnons fig.I8 les courbes $[\eta] = f$ (% colorant) et F°C = f (% colorant) pour la série de polymères.

Sur la courbe des points de fusion on retrouve entre 0,I et 0,25 % le maximum classique ; par contre la viscosité décroît régulièrement avec la teneur en colorant, on peut donc se demander si la copolycondensation a bien eu lieu comme on le pensait.

β) Preuves de copolycondensation (colorant N°8 seulement)

. Les Tests N°I et 3 sont : Impossibles à réaliser avec ce colorant car il n'est pas suffisamment soluble dans un solvant courant.

. Test N°2 : Dissolution du polyester dans un non solvant du colorant : on peut utiliser indifféremment l'O.Chlorophénol, le tétrachloroéthane ou le mélange acide trichloracétique-chloroforme puisque le colorant pur est pratiquement insoluble dans tous ces solvants.

Ce test nous permet de dire que jusqu'à 0,5 % de colorant la copolycondensation est pratiquement totale (on obtient des solutions violettes et aucun précipité de colorant après un repos de 24 heures. Par contre au delà de 0,5 % la copolycondensation n'est que partielle, les solutions sont troubles, néanmoins l'intensité de leur coloration augmente avec la teneur en colorant, ce qui prouve que la valeur 0,5 % ne correspond pas à une limite de la capacité du polyester à fixer du colorant. Ceci peut s'expliquer par le fait que la cinétique de fixation (qui au bout d'un certain temps est en partie contrôlée par la diffusion) n'est plus assez rapide pour permettre à tout le colorant de réagir.

γ) Qualité de la coloration :

. Avec le colorant N°7 : le rendement coloristique est mauvais car le colorant reste insoluble et se disperse mal dans le polyester fondu. Néanmoins, la nuance obtenue est un rose intéressant et les solidités sont excellentes (7 à la lumière et 5 au frottement). Ce produit présenté sous une forme correcte doit être un excellent pigment.

. Avec le colorant N°8 : en coloration "masse on obtient un fil gris-violacé, peu coloré, présentant de nombreux points noirs comme avec le colorant N° 7 ; l'examen au microscope montre qu'il s'agit d'agglomérats de colorant. Par copolycondensation on obtient un fil mauve d'aspect homogène. Le rendement coloristique est nettement amélioré, les solidités sont inchangées (4 à la lumière ; 5 au frottement).

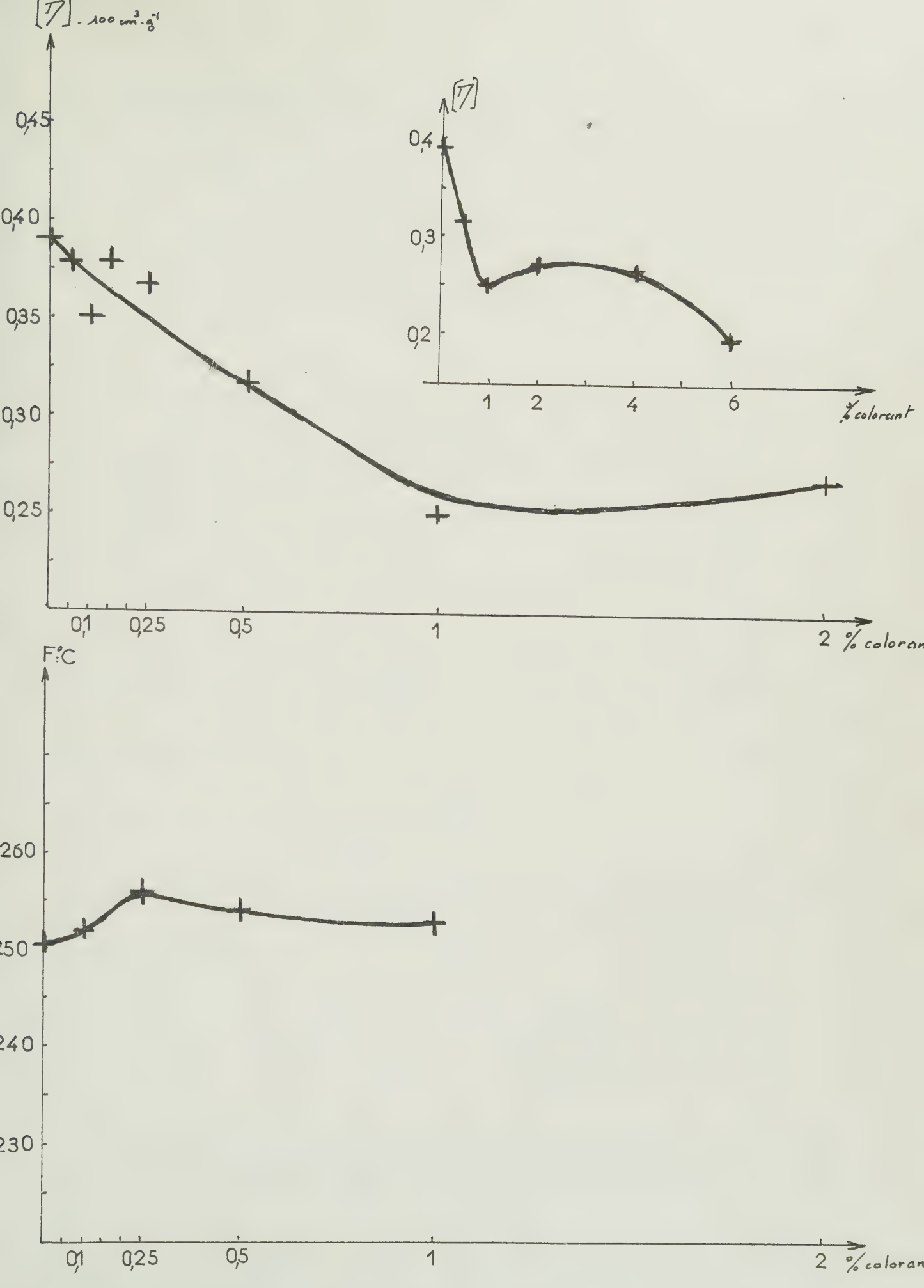
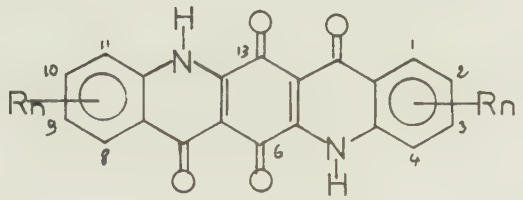


Fig. I8 : Copolycondensats { P.T.E.G. / Colorant 8

4-b : Avec les Quinacridones Quinones :

Nous avions sélectionné 4 colorants de formule générale :



	SUBSTITUANTS	COULEUR
Colorant N° 9	R = $-COOC_2H_5$; 2,9	Jaune
Colorant N° IO	R = $-COOC_2H_5$; 4,I	Jaune très vert
Colorant N° II	R_I = -Cl ; 2,9 R_2 = $-COOC_2H_5$; 4,II	Jaune
Colorant N° I2	R_I = $-COOC_2H_5$; I,8 R_2 = $-OCH_3$; 4,II	Jaune Orangé

Tableau I5

Nous avons fait un essai de copolycondensation avec chacun de ces colorants et nous avons obtenu les résultats suivants :

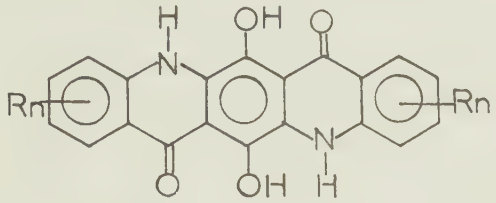
Avec le colorant N°9 : polyester gris-bleu : $[\eta]$ = 0,3I
" " N°IO : " turquoise : $[\eta]$ = 0,24
" " N°II : " vert émeraude : $[\eta]$ = 0,26
" " N°I2 : " gris-bleuté : $[\eta]$ = 0,27

Tous ces polyesters sont très cassants et non filables mais le plus surprenant reste leurs couleurs qui vont du bleu au vert alors que l'on attendait des jaunes.

En coloration "masse" nous obtenons des résultats identiques à celà près que si l'on commence rapidement à filer (dès que le mélange atteint la température de fusion du polyester) la couleur du fil passe progressivement du Jaune au Bleu-vert et ce en un

quart d'heure environ.

Explication : On retrouve le phénomène déjà rencontré avec les colorants anthraquinoniques : il y a réduction de la fonction quinone par le polyester fondu ; dans le cas des quinacridones quinones on forme les dihydroxy-6,I3 quinacridones

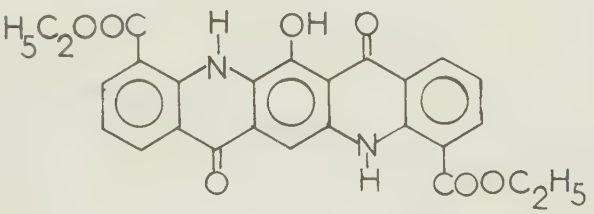


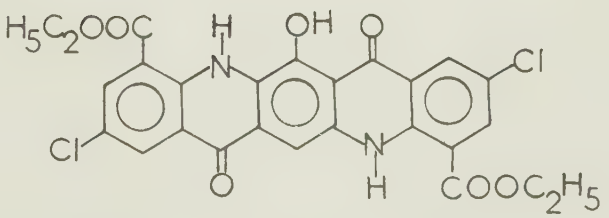
dont les nuances vont du bleu au vert.

Quant aux polyesters ils sont oxydés ce qui explique leur mauvaise qualité (cassants et non filables).

Nous avons donc dû abandonner ce type de colorant ; nous avions bien pensé utiliser les dihydroxy-6,I3 quinacridones (après réduction par l'hydrosulfite de sodium par exemple) pour réaliser des copolycondensats puis réoxyder le colorant sur la fibre ; mais nous y avons renoncé, cette technique étant trop délicate à mettre en oeuvre d'abord parce que le leucodérivé est très facilement oxydable et sensible à la moindre trace d'air, ensuite parcequ'au stade de la réoxydation (donc une fois incorporé dans les chaînes) il devient inaccessible et très difficile à réoxyder sans toucher à la fibre. (En effet un échantillon abandonné à l'air ne présente aucune modification sensible à l'oeil au bout d'un an, et les solidités à la lumière (3-4) sont un peu faible pour les utiliser sans réoxydation.)

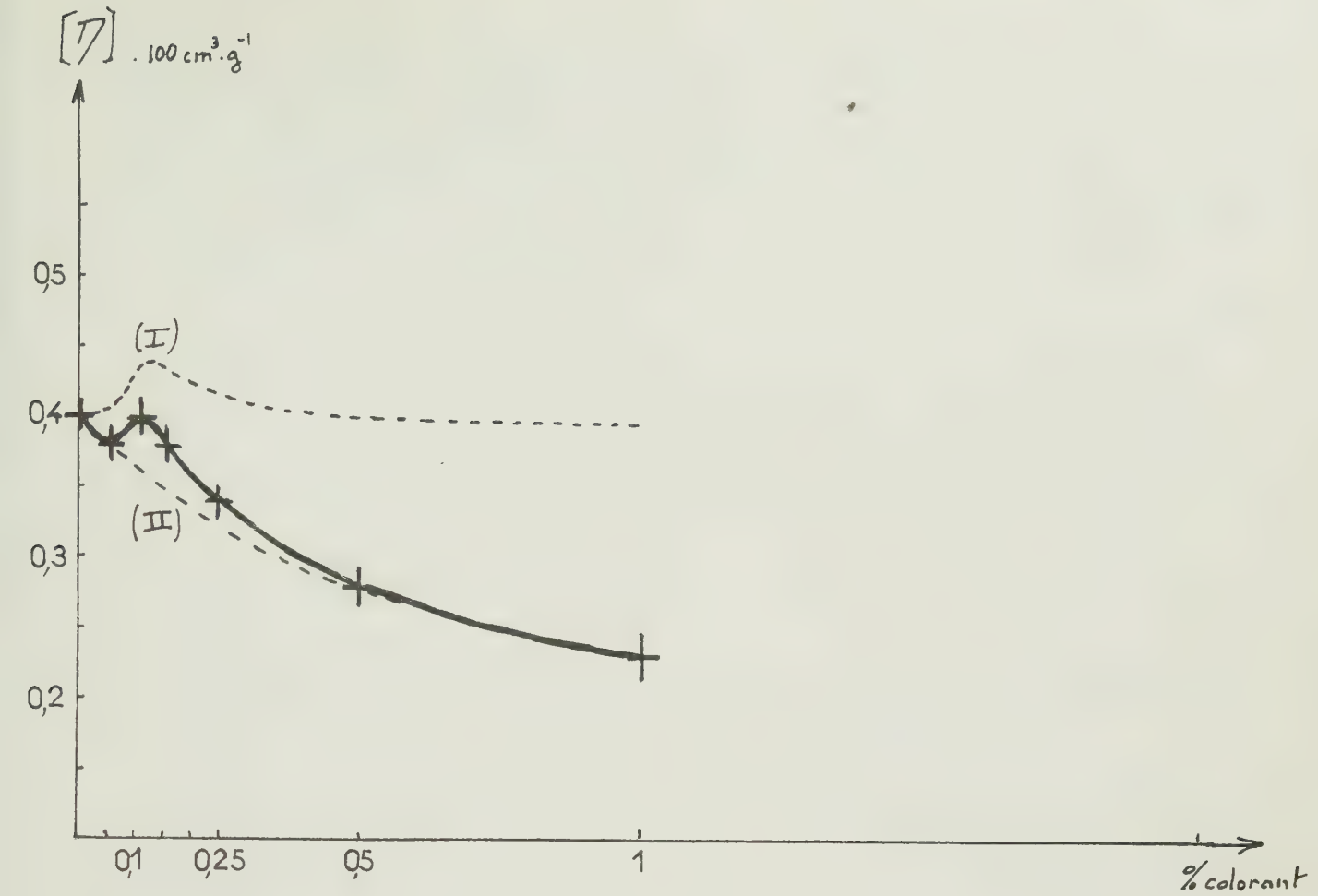
4-c : Avec les hydroxy-6 quinacridones :

. Colorant N°I3 

. Colorant N°I4 

α) Propriétés physiques des copolymères :

Nous donnons fig.I9 les courbes de viscosités et de points de fusion des copolycondensats obtenus avec le colorant I3. (Les résultats obtenus avec le colorant I4 sont inexploitables car le copolycondensat à 0,5 % est très cassant et non filable).



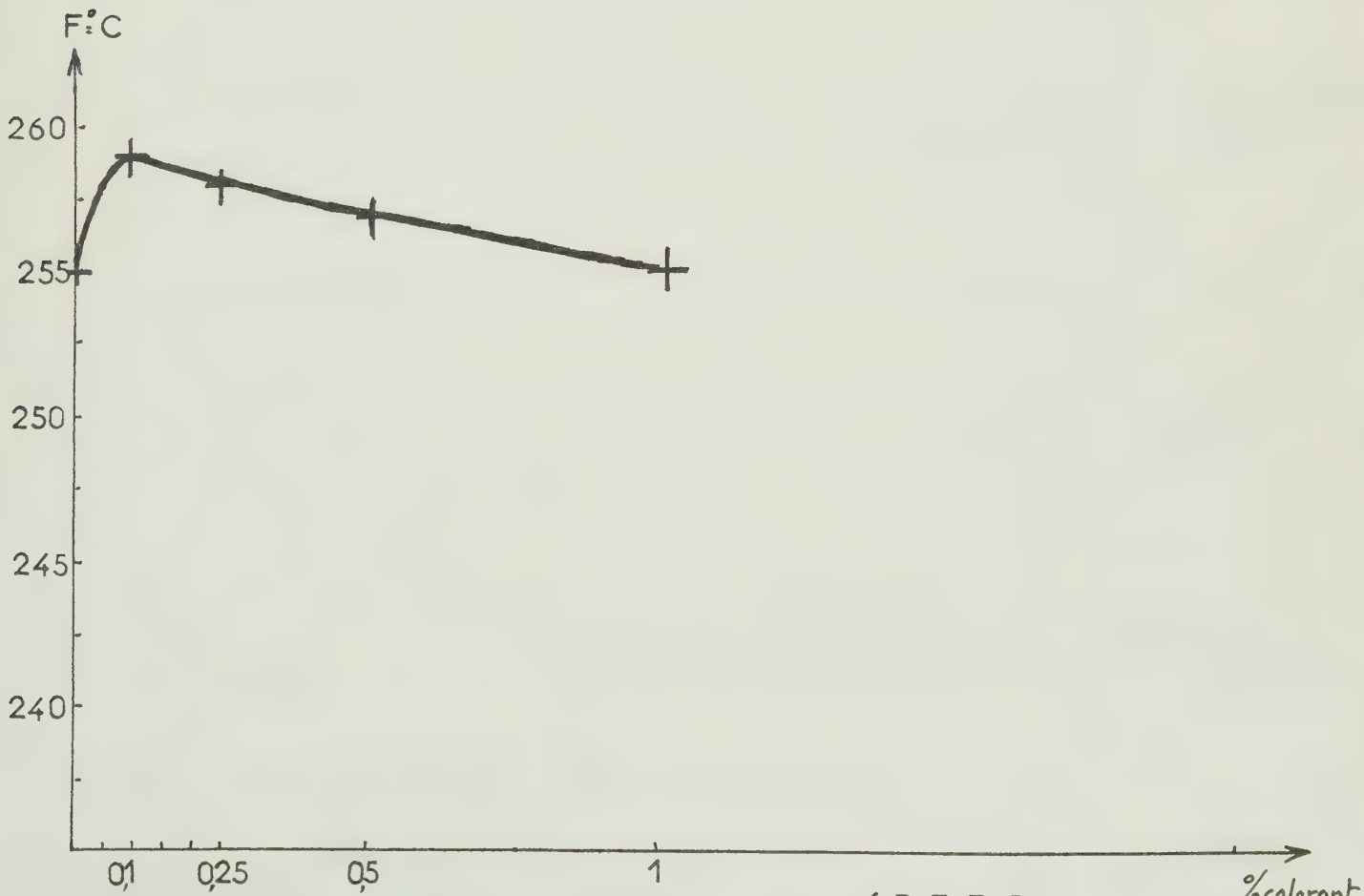


Fig. I9 · Copolycondensats { P.T.E.G. / colorant I3

- Sur la courbe F°C = φ (% colorant) on retrouve le maximum désormais classique entre 0,I et 0,25 % ; quant à la courbe $[\eta] = \varphi$ (% colorant) tout se passe comme si elle était la superposition des courbes (I) et (II). La courbe (I) est la courbe à maximum que nous retrouvons pour toutes les séries de copolyesters. La courbe (II) qui est une décroissance régulière de la viscosité intrinsèque semble dûe à un phénomène nouveau.

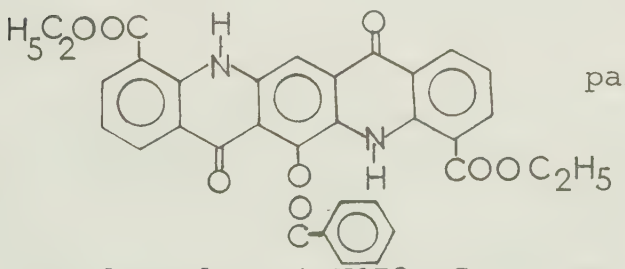
Nous avons noté par ailleur une autre anomalie : la nuance du copolyester varie avec la concentration en colorant ; en effet, on passe d'un gris-verdâtre pour 0,IO % à un gris bleuté pour 0,25 % et enfin à un violet intense pour 0,5 %, il s'agit là d'un phénomène tout à fait nouveau et qui pourrait fort bien expliquer la décroissance de la viscosité.

En effet ce changement de nuance du colorant ne peut avoir que deux causes :

- Une dégradation thermique du colorant : cette hypothèse semble devoir être rejetée car les tests en stabilité thermique dans le polyester fondu ont donné toute satisfaction.
- Une modification de structure du colorant résultant d'une réaction parasite entre le colorant et le polyester et qui aboutirait à un colorant verdâtre. Cette réaction parasite, venant concurrencer la réaction principale de copolycondensation, expliquerait la chute de viscosité.

Comme réaction parasite on peut par exemple imaginer une réaction entre le -OH du colorant et les fonctions esters du téréphtalate d'éthylène glycol, le colorant se comportant alors comme un composé monofonctionnel qui viendrait stopper la croissance des chaines.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons synthétisé le produit suivant :



par action du chlorure de benzoyle sur le colorant N°I3. Ce nouveau colorant est un jaune-verdâtre qui mélangé avec le colorant N°I3 donnera un gris-verdâtre ou bleuté suivant les proportions du mélange. Notre hypothèse est donc parfaitement plausible.

β) Autres preuves de copolycondensation

Test N°I : Il est assez facile d'extraire le colorant du polyester coloré dans la masse par un solvant tel que le D.M.F. froid ; par contre à partir des copolycondensats le filtrat est pratiquement incolore.

Test N°2 : Impossible à réaliser ici tous les solvants du polyester dissolvent aussi le colorant,

Test N°3 : Chromotographies sur couches minces ; on procède de la même manière que pour les dérivés du pérylène.

Avec le polyester coloré dans la masse on obtient une bonne séparation du colorant et du polyester alors qu'avec les copolycondensats il est impossible de faire monter le colorant.

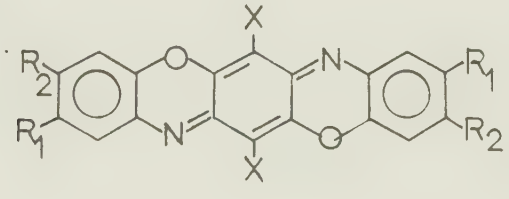
γ) Qualité de la coloration (à 0,5 % de colorant)

. Avec le colorant N°I3 : en coloration masse on obtient une nuance mauve intense et très vive. Les fils sont homogènes et brillants ; en copolyester on obtient un violet très intense (meilleur rendement) mais qui manque un peu de vivacité . L'examen au microscope montre une bonne solubilité du colorant dans les deux cas. Les solidités de la coloration ne sont pas modifiées par la copolycondensation (4 à la lumière ; 5 au frottement).

. Avec le colorant N°I4 : Nous n'avons pas obtenu de fils à partir du copolyester ; en coloration masse nous avons des fils violets présentant de nombreuses hétérogénéîtés et de solidités identiques à celles obtenues avec le colorant N°I3 qui semble donc beaucoup plus intéressant.

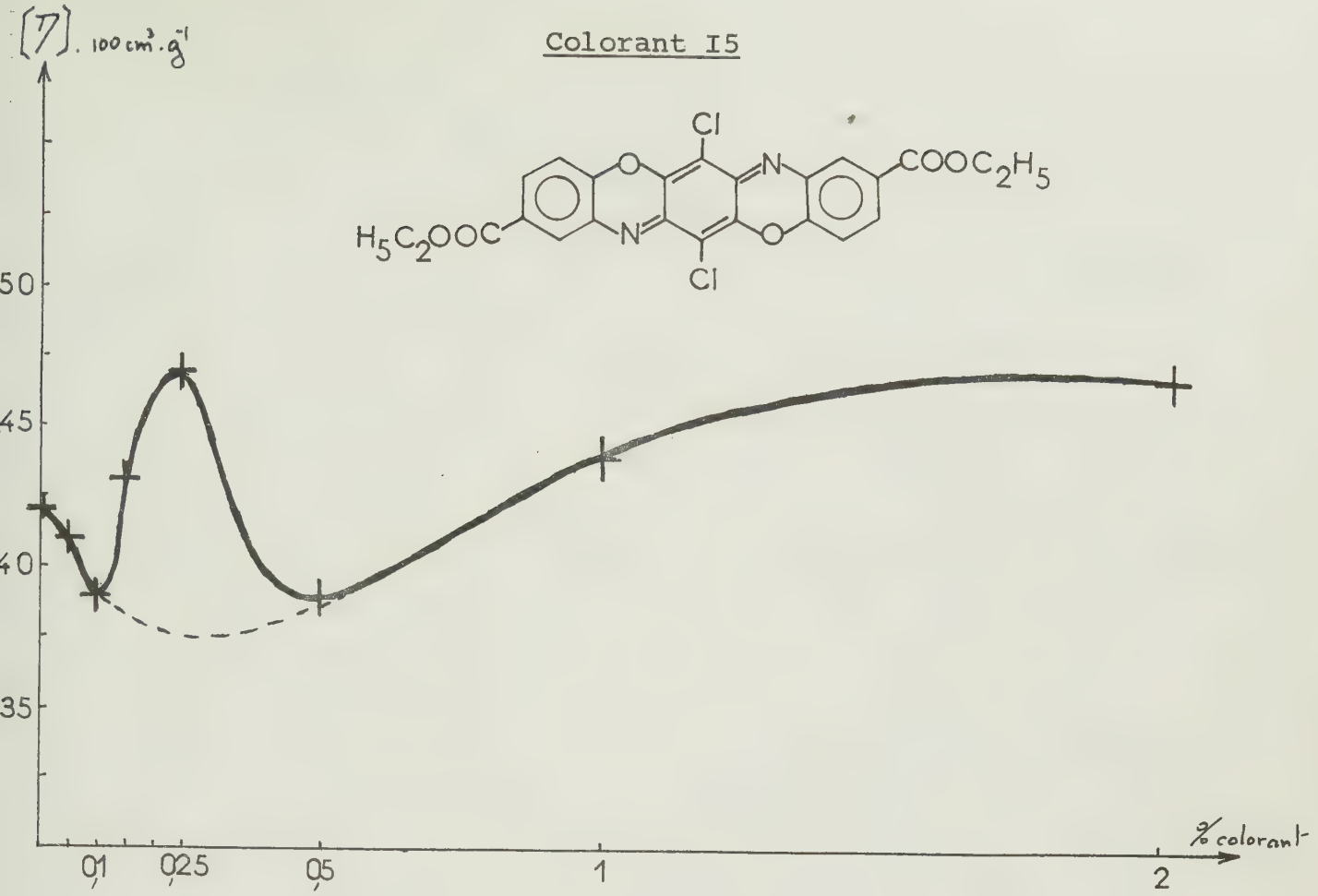
5) Extension de l'étude aux dioxazines :

Nous avons étudié 5 colorants de formule générale :



COLORANT N°	X	R_I	R_2	COULEUR
I5	-Cl	$-COOC_2H_5$	-H	Jaune
I6	-Cl	$-OC_2H_4-OOC-C_6H_5$	$-NH-CO-C_6H_5$	Violet
I7	$-COOC_2H_5$	-H	$-OCH_3$	Rubis
I8	$-COOC_2H_5$	$-OCH_3$	- H	Bordeaux
I9	$-COOC_2H_5$	$-OC_2H_5$	$-NH-CO-C_6H_5$	Bleu marine

Colorant I5



Colorant I6

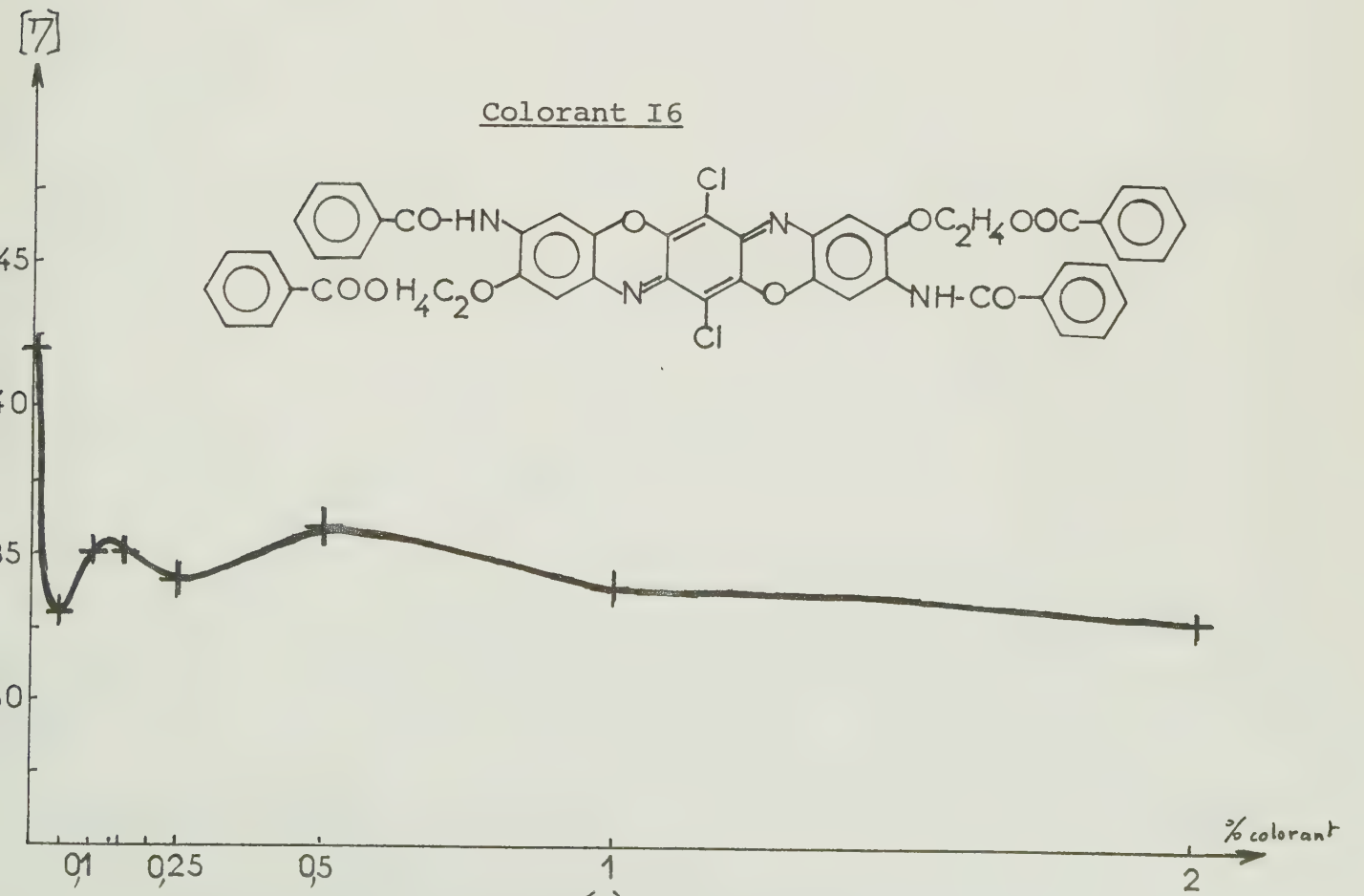
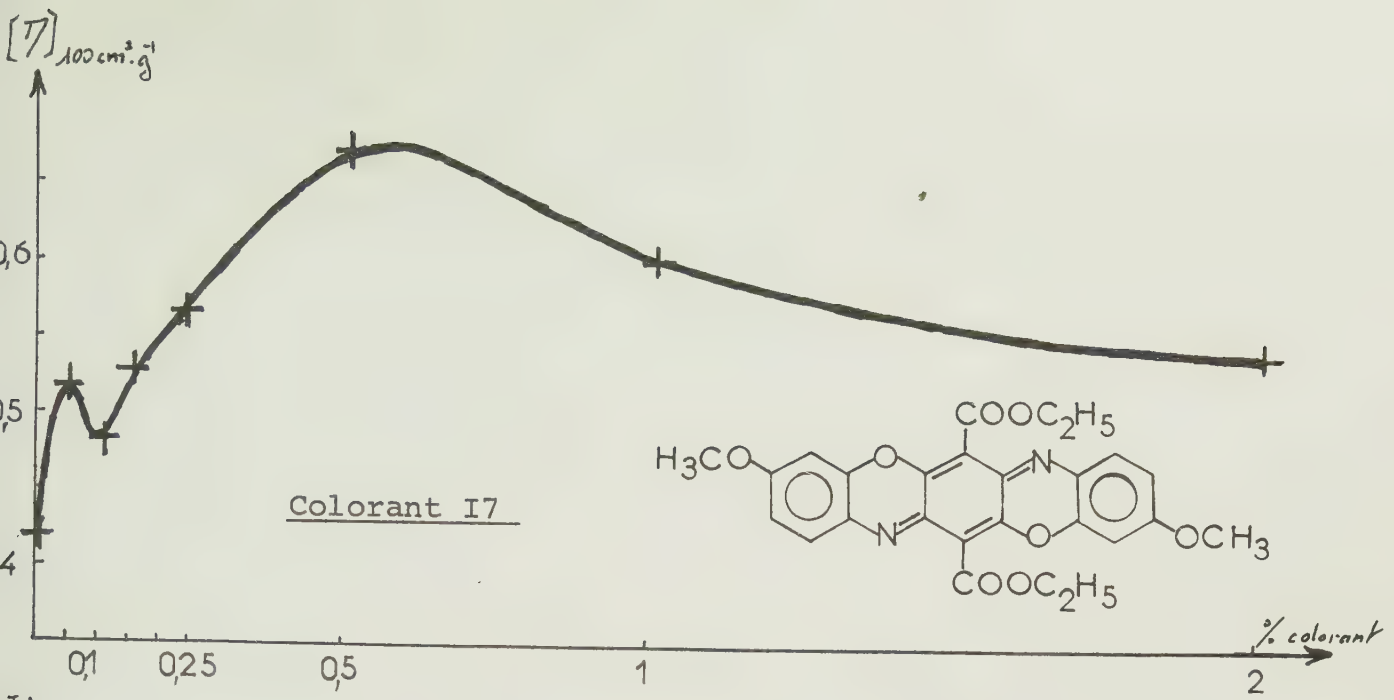
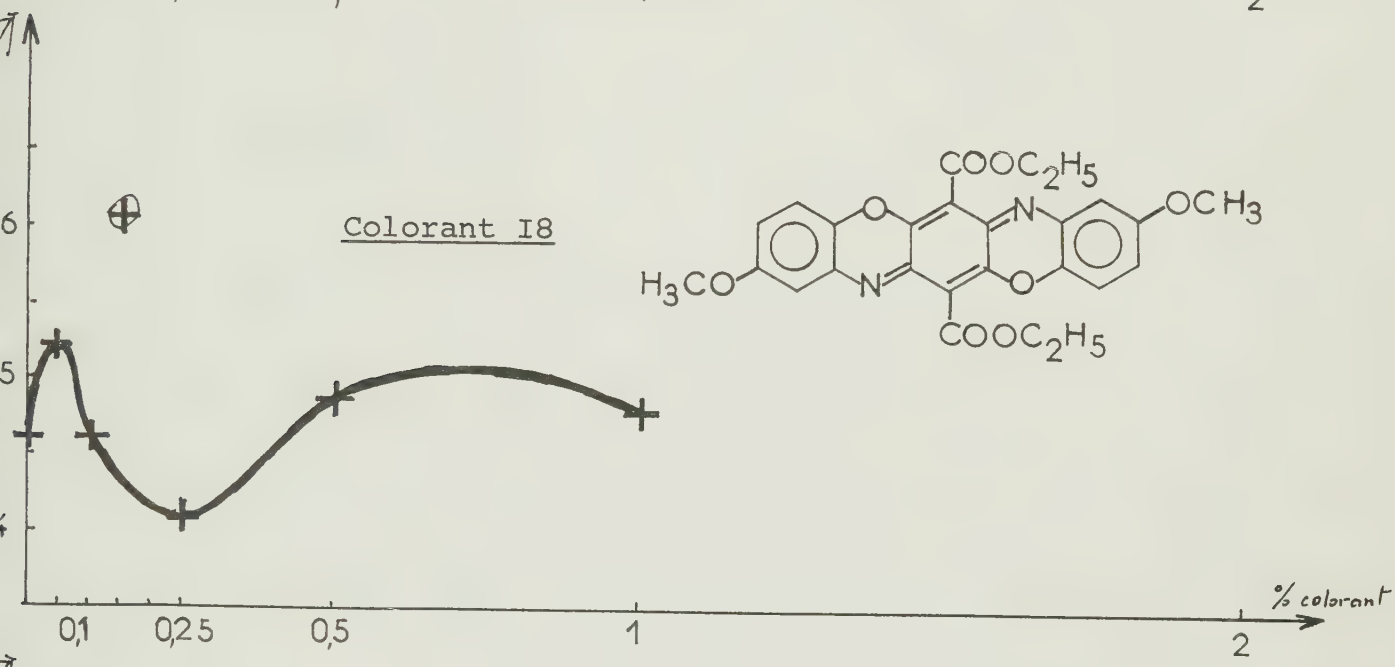


Fig. : 20 Courbes $[\eta] = f$ (% Colorant)





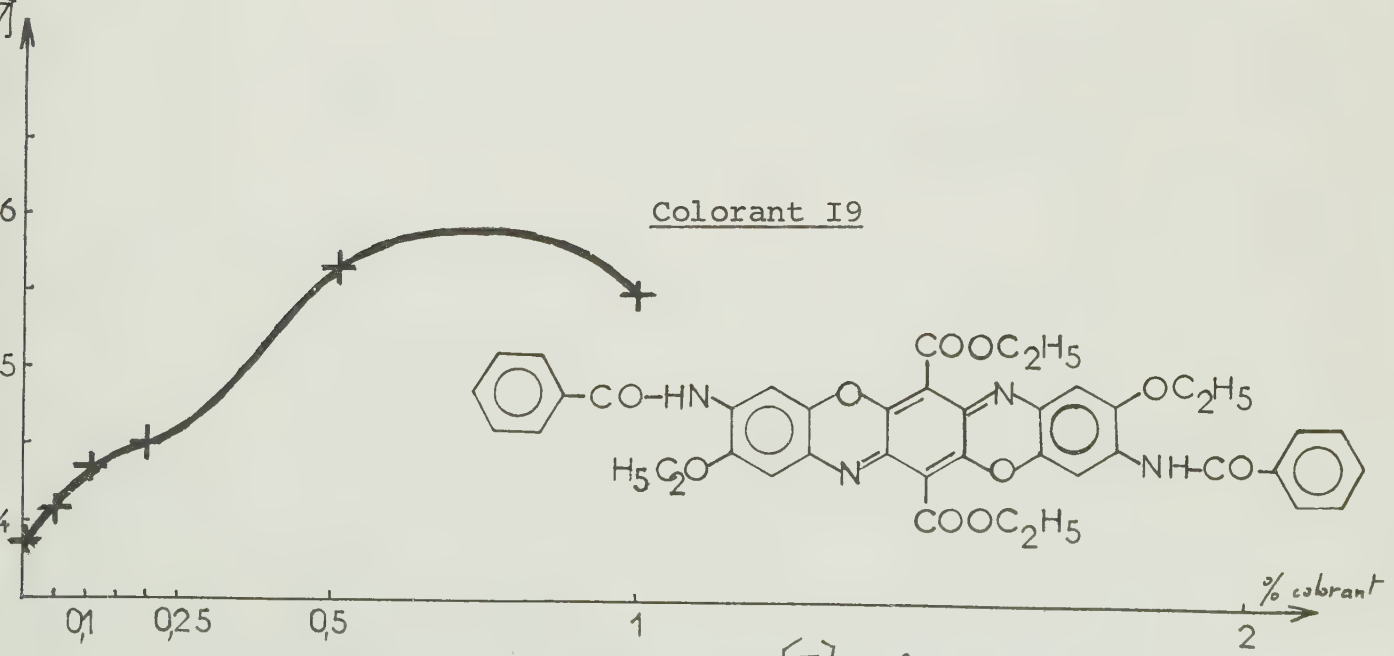


Fig. : 2I - Courbes $[\eta] = f$ (% colorant)

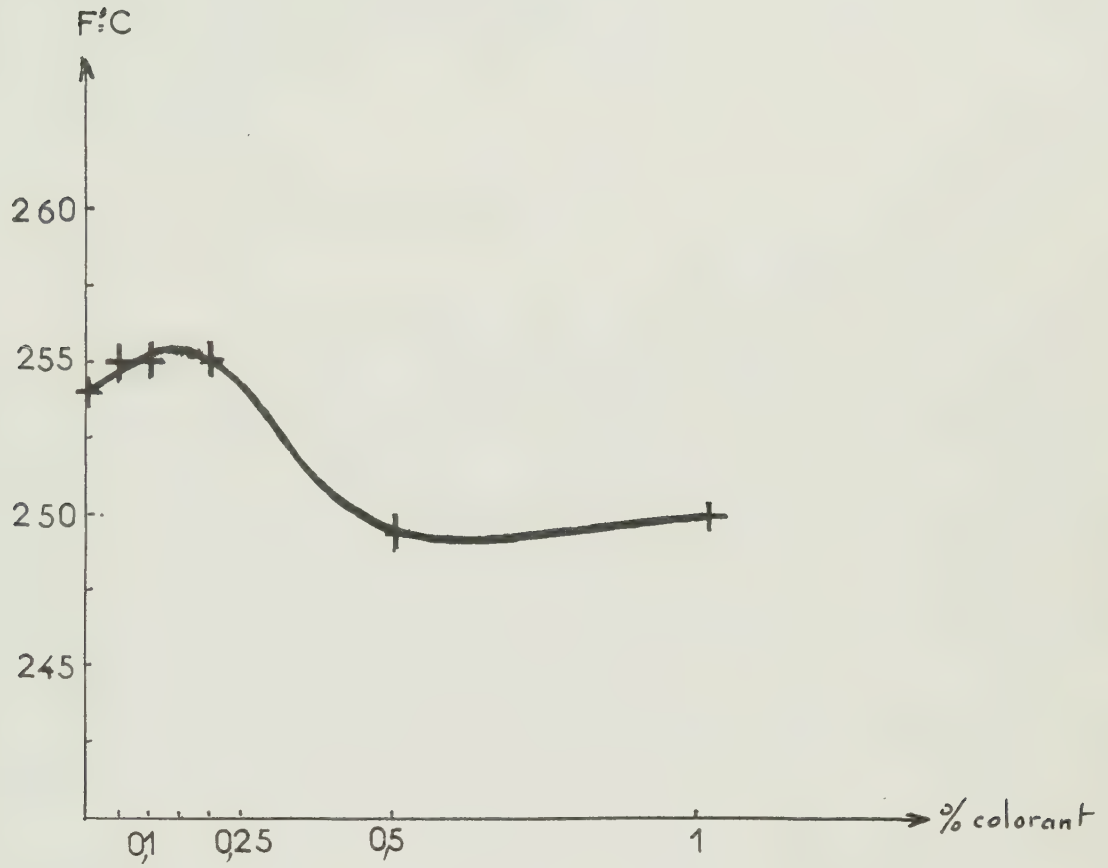


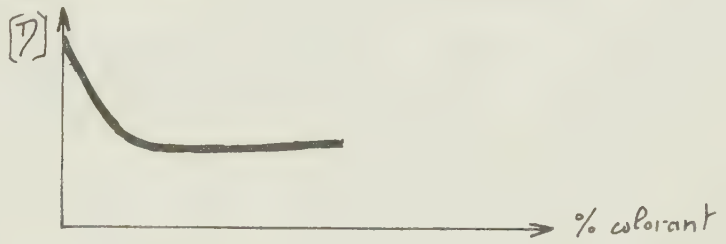
Fig. 2Ibis — Copolycondensats (P.T.E.G.-colorant I9)

Courbe F°C = f (% colorant)

5-a : Propriétés physiques des copolymères :

α) Nous donnons (figures 20 et 2I) les courbes $[\eta] = f$(% colorant) pour les 5 séries de copolycondensats ainsi que la courbe F°C = f(% col.) pour les copolycondensats avec le colorant I9 (fig.22)

β) Interprétation :. Pour les colorants I5 et I6 on retrouve un phénomène comparable à celui rencontré avec le colorant I3 c'est à dire la courbe classique avec un maximum entre 0,I et 0,25 % superposée à une courbe présentant l'allure suivante :



L'explication est cette fois plus facile à trouver, car nous avions observé que les copolycondensats à faibles teneurs en colorant sont très peu colorés (gris pâle) à leur sortie du tube de polycondensation, et ce n'est qu'une fois à l'air qu'ils prennent lentement leur couleur définitive (jaune pour le colorant I5 et violet pour le colorant I6). De plus, après rupture d'une éprouvette, on retrouve la coloration gris pâle à l'endroit de la cassure et il faut attendre 24 heures pour que l'aspect redevienne uniforme. Ce phénomène disparaît quand le taux de colorant dépasse 0,5 % pour le colorant I5 et 0,I5 % pour le colorant I6.

Explication : Il y a réduction de la fonction quinone-imine par le polyester fondu.

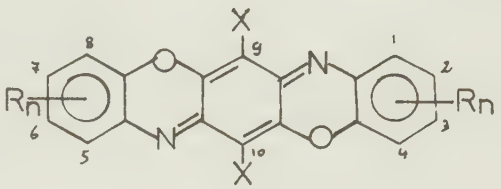
Le produit de réduction est gris et se réoxyde spontanément à l'air pour redonner la dioxazine de départ. La réduction par le polyester est très lente, c'est pourquoi en deux heures on ne peut réduire qu'une quantité de colorant n'excédant pas 0,I5 à 0,5 % de la masse totale de polyester (suivant le colorant.).

Cette réduction du colorant s'accompagne évidemment d'une oxydation du polyester d'où il résulte une certaine dégradation du polyester qui se manifeste par une chute de la viscosité. (chute qui passe par un maximum pour la quantité limite de colorant réduit).

. Pour les colorants I7,I8 et I9 il semble que les phénomènes soient encore plus complexes, car ces colorants comme les deux précédents sont réduits par le polyester et même de façon plus nette

(on peut réduire jusqu'à I % de colorant). Or si la courbe de fusion $F = f$ (% colorant) des copolycondensats avec le colorant I9 est conforme aux prévisions, il en est tout autrement des courbes de viscosité. On s'attendait en effet à une décroissance de la viscosité jusqu'à 0,5 ou I % de colorant et c'est exactement l'inverse qui se produit. L'explication de cette anomalie réside peut-être dans la différence de nature des substituants non réactifs : Cl pour les colorants I5 et I6 (très peu susceptible de donner des liaisons secondaires ou d'être solvaté par le solvant) - méthoxy ou amide, pour les 3 autres colorants,(c'est à dire pouvant donner des liaisons secondaires et surtout être solvatés par l'O.Chlorophénol)

Autre explication possible : Dans le cas où les fonctions réactives sont placées en position 9,IO :



et non dans le sens de plus grande longueur de la molécule, il en résulte un encombrement beaucoup plus important qui perturbe l'orientation des chaînes de polyester d'où l'augmentation de viscosité.

5-b : Preuves de copolycondensation :

- Ier Test : Extraction du colorant . A partir des polyesters colorés dans la masse il est possible d'extraire une partie du colorant dans des solvants tels que le chloroforme, l'acide formique et le D.M.F. (surtout pour les trois derniers colorants).

Remarque : Il faut opérer à température ordinaire car à chaud tous ces solvants attaquent le polyester.

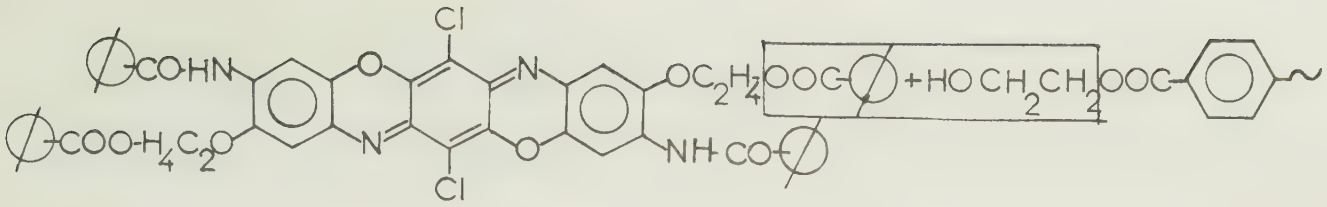
A partir des copolyesters les filtrats obtenus sont pratiquement incolores.

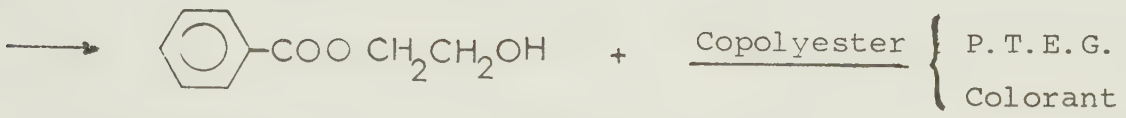
- 2ème Test : Nous n'avons trouvé aucun solvant du polyester qui ne dissolve pas du tout les dioxazines.

- 3ème Test : Chromatographies sur couches minces :

Après trois élutions successives par le chlroforme on observe la montée d'une tache colorée dans le cas de la coloration masse et pas dans lecas des copolycondensats (Test particulièrement net avec les colorants I7,I8 et I9 qui sont bien solubles dans le chloroforme).

- Autres preuves : Lors de la synthèse des copolycondensats avec le colorant I6 on récupère un produit blanc qui se sublime . Après analyse ce produit s'avère être du benzoate de glycol ; ce qui ne peut s'expliquer que par la réaction ci-dessous :





- Dernière preuve : Le colorant I9 est instable dans le polyester fondu, il se dégrade nettement au bout de 30 à 45 mn, or comme pour le colorant 5 on ne constate aucune variation de nuance sensible à l'oeil sur les copolycondensats obtenus y compris celui renfermant 2 % de colorant. On peut donc affirmer que la copolycondensation est totale avec ce colorant au moins jusqu'à un taux de 2 % et rien à priori n'empêche de monter bien au delà.

Il en est de même avec les colorants I7 et I8 qui sans se dégrader comme le I9 présentent un léger virage de la nuance, virage que l'on n'observe pas dans les copolycondensats.

5-c : Qualité de la coloration :

. Les colorants I5 et I6 n'ont pas été essayés en coloration "masse" En copolyesters ils donnent un fil jaune orangé de bonne qualité pour le premier et un fil violet de mauvaise qualité pour le second. Nous n'avons pas les solidités correspondantes.

. Les colorants I7,I8 et I9 ont donné en coloration masse les résultats contenus dans le tableau I7.

Colorant N°	Couleur	Rendement	Homogénéité du fil	Qualité du fil	Solidité lumière	Solidité frottement
I7	Rubis	Très bon	Bonne	Très Bon	6-7	4
I8	Bordeaux	"	Très bonne	Moyen	4	5
I9	Bleu Marine	"	Bonne	Bon	6	4

Tableau I7

Avec les copolyesters correspondants nous avons eu un problème au niveau du filage. En effet les micro-fils obtenus en étirant une goutte de copolyester fondu au bout d'un agitateur en

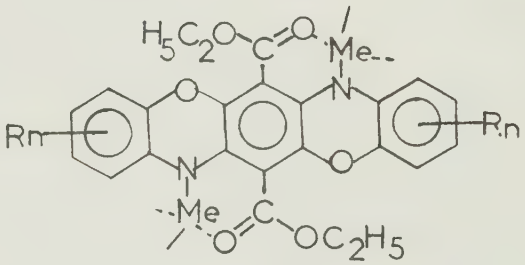
verre sont tout à fait comparables à ceux obtenus par coloration masse (au point de vue aspect et couleur) ou par filage dans les mêmes conditions que les autres polyesters nous obtenons les résultats donnés dans le tableau I8 :

COLORANT N°	COULEUR	Rt.	HOMOGENEITE DU FIL	QUALITE DU FIL	SOLIDITE LUMIERE	SOLIDITE FROTTEMENT
I7	Brun-rouge	Bon	Moyenne	Bon	4	4-5
I8	Brun-violet	Très bon	Moyenne	Très bon	4	4
I9	Noir-bleuté	Très bon	Très bonne	Très bon	5	5

Tableau I8

Pour expliquer cette anomalie, nous avons pensé à une complexation des dioxazines, sous forme réduite, par le Fer provenant de la filière

Exemple :



Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que les copolyesters que nous avons filés renfermaient encore le colorant sous forme réduite essentiellement, et d'autre part tous les polyesters filés dans les mêmes conditions contiennent, après passage dans la filière, environ 45 ppm de Fer (Dosage en absorption atomique après minéralisation et reprise en milieu chlorhydrique).

Malheureusement, il semble que cette explication ne soit pas la bonne car nous ne sommes pas parvenus à faire ce complexe en mettant en présence nos copolyesters fondus avec des sels de fer en tubes de verre, scélés sous vide.

6) Copolycondensation entre le P.T.E.G. et deux colorants : Nuançages

Nous avons fait quelques essais purement qualitatifs de copolycondensation avec deux colorants utilisés simultanément de façon à voir les possibilités de nuançage par cette méthode.

Pour cette étude nous avons retenu 6 colorants qui sont :

- Un dérivé du pérylène: Le colorant 4 (Orangé)
- Un dérivé de l'anhydride Bromo-4 naphtalique: Le colorant 5(jaune-vert)
- Une quinacridone : Le colorant I3 (violet)
- Et trois dioxazines { -Le colorant I5 (jaune d'or)
  - Le colorant I6 (Violet)
  - Le colorant I9 (Bleu)

Et nous avons essayé diverses combinaisons (2 à 2) en nous imposant toujours une concentration globale en colorant égale à 0,5 %.

Les résultats sont donnés par le tableau I9 :

Col. N°	Taux: %	Couleur	Aptitude au filage	Qualité du fil.
4 et 5	0,I - 0,4	Brun jaune très fluorescent	non filable	Le polymère se dégrade lors du filage
4 et 5	0,25 : 0,25	Jaune orangé très fluorescent	Moyenne	Fil moyen, homogène mais peu résistant.
4 et 5	0,4 : 0,I	Orangé très fluorescent	Médiocre	Fil irrégulier et cassant
5 et I3	0,4 : 0,I	Vert mousse	bonne	Fil régulier de bonne qualité
5 : I9	0,45 : 0,05	Vert jaunâtre	bonne	Fil moyen
I5 : I6	0,25 : 0,25	Violet Intense	bonne	Fil excellent

Tableau I9

Ces quelques essais ainsi qu'une vingtaine d'autres pour lesquels nous ne sommes pas allés jusqu'au filage, montrent qu'il est parfaitement possible de faire des copolycondensats de nuance désirée par mélange de plusieurs colorants.

CONCLUSION :

Nous avons montré dans cette étude qu'il est parfaitement possible de synthétiser des copolyesters colorés par structure. Cette synthèse ne pose pas de problème majeur si l'on souhaite simplement inclure une quantité de colorant de l'ordre de 0,5 % (quantité considérée comme "normale" en coloration masse), il est alors parfaitement possible de faire tous les nuançages voulus. La seule difficulté consiste à trouver une gamme de colorants stables à 300°C, inertes vis-à-vis du polyester fondu et possédant exactement deux fonctions réactives en copolycondensation ; ce qui est somme toute assez facile dans le domaine des pigments.

Sur le plan pratique il semble peu intéressant de produire de tels copolyesters colorés. Par contre s'il était possible d'obtenir des copolymères à forte teneur en colorant (IO-20 % voire même 50 %) nous aurions alors affaire à des produits nouveaux utilisables en tant que colorants, suivant une technique analogue à celle des "pigments enrobés". (On aurait en fait réalisé l'enrobage idéal ; le colorant se trouvant divisé à l'état moléculaire dans un support de même nature que le matériau à colorer et conservant les solidités des copolycondensats colorés). La synthèse de ces copolymères fortement colorés est évidemment plus difficile et oblige à reconsidérer les données du problème. En effet, comme nous l'avons montré, c'est en général la solubilité du colorant dans le polyester fondu qui limite le taux de colorant dans le copolyester : il faut donc abandonner les pigments; C'est ce que nous avons fait avec le colorant N°5 : nous avons obtenu un copolyester à IO % de colorant, qui utilisé pour la coloration "masse" du P.T.E.G. donne d'excellents résultats. La difficulté est donc de trouver une gamme de colorants non pigmentaires mais stables à 300°C et inertes vis-à-vis du P.T.E.G. fondu.

Il est possible de simplifier le problème en choisissant un autre support que le P.T.E.G. ; conviendra tout polymère compatible avec les matériaux à colorer et dont la synthèse se fasse à une température n'excédant pas I50 à 200°C, de façon à pouvoir utiliser les colorants anthraquinoniques et azoïques.

Parmi ces polymères nous pensons naturellement aux polyesters aliphatiques, aussi avons nous réalisé quelques essais avec nos colorants et le polyadipate d'éthylène glycol.

II - COPOLYCONDENSATS : Polyadipate d'éthylène glycol-colorants

Comme pour le P.T.E.G. le problème consiste à obtenir un polymère de caractéristiques parfaitement reproductibles.

I) Synthèse :

I-a) Synthèse classique : $n\ HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH + n\ HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH \rightleftharpoons (n\text{-}I)\ H_2O$

$$+\ HO\left[CH_2CH_2\text{-}OOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COO\right]_n H$$

Il s'agit d'une polyestérification simple qui a lieu vers I70-I80°C en présence d'un catalyseur classique (ex : acide p.toluène sulfonique). L'inconvénient de cette synthèse est que le degré de polymérisation dépend essentiellement de la stoechiométrie du mélange, on voit immédiatement la difficulté que représente le maintient de cette stoechiométrie lorsqu'on ajoute un comonomère.

I-b) Synthèse adoptée : Elle est analogue à cette du P.T.E.G. :

On utilise un fort excès d'éthylène glycol pour former à I70-I80°C un prépolymère à terminaisons diols puis on poursuit la polycondensation sous vide poussé à plus haute température (200-220°C) en éliminant l'excès d'éthylène glycol. Cette synthèse nous paraît beaucoup plus reproductible que la précédente, et nous permet en outre d'utiliser les colorants que nous avions préparés pour le P.T.E.G.

I-c) Détermination des conditions expérimentales optimum :

Nous avons fait plusieurs essais à différentes températures (I90-200-2I0 et 220°C) avec trois catalyseurs différents en maintenant constantes la pression et la durée de la réaction.

Les trois catalyseurs étudiés sont :

- L'acide p.toluène sulfonique
- Le chlorure de zinc anhydre
- Le mélange : { acétate de cadmium / trioxyde d'antimoine

Seul le mélange acétate de cadmium-trioxyde d'antimoine nous a donné des résultats corrects, la température optimale étant 2I0 à 220°C.

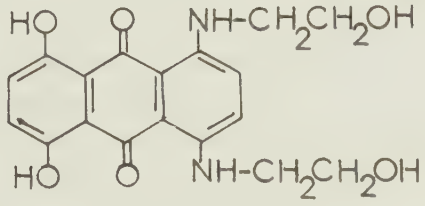
2) Copolycondensats (P.A.E.G. - colorants) :

Pour assurer une bonne reproductibilité des matériaux obtenus, on prépare un prépolymère à terminaisons diols, contenant le catalyseur réparti de façon homogène, en quantité suffisante pour la suite de l'étude.

Puis pour chaque essai de polycondensation on prélève I5 cm^3 de ce prépolymère, on ajoute le colorant et on chauffe pendant deux heures à 2I0°C sous atmosphère d'azote et sous vide poussé.

2-a) Essais préliminaires :

Nous avons fait un essai avec chacun de nos colorants (à raison de 0,5%) afin de voir lesquels polycondensent bien avec le P.A.E.G. Nous avons essayé également un colorant anthraquinonique :



Le P.A.E.G. étant parfaitement soluble dans le chloroforme et dans l'acétone, il est facile de vérifier si le colorant est bien incorporé dans les chaînes, puisque tous les colorants excepté le N°5 sont insolubles dans l'acétone (les dioxazines étant légèrement solubles dans le chloroforme).

Les résultats obtenus confirment parfaitement ce que nous avions observé avec le P.T.E.G. à savoir :

- Avec les colorants solubles (au moins dans la limite de 0,5 %) dans le polyester fondu, le rendement de copolycondensation est pratiquement quantitatif. Entrant dans cette catégorie les colorants dérivés du pérylène, les colorants 5 et I3, le colorant anthraquinonique et les deux azurants optiques que nous avions synthétisés.

- Avec les colorants peu solubles, la copolycondensation n'est que partielle. (colorant N°6 et quinacridones-quinones).

- Avec les quinacridones qui sont parfaitement insolubles le rendement de copolycondensation est quasiment nul.

2-b) Séries de copolycondensats à teneur variable en colorant :

Afin de voir le taux maximum de colorant que l'on puisse inclure dans les chaînes, nous avons réalisé trois séries de copolycondensats avec les colorants 4,I0 et I9 en augmentant progressivement le taux de colorant.

. Avec le colorant N°4 (pérylène) la copolycondensation n'est totale que jusqu'à 0,5 % de colorant (polymères rouges)

. Avec le colorant N°I0 (quinacridone-quinone) elle n'est totale que jusqu'à 0,25 % de colorant

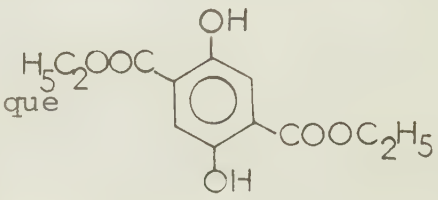
. Avec le colorant N°I9 (dioxazine) elle est totale jusqu'à 2 % de colorant.

Remarque : Si on trace pour ces polyesters la courbe donnant leur viscosité en fonction de la teneur en colorant on retrouve le maximum entre (0,I et 0,25 % de colorant) déjà rencontré avec le P.T.E.G (voir fig.22)

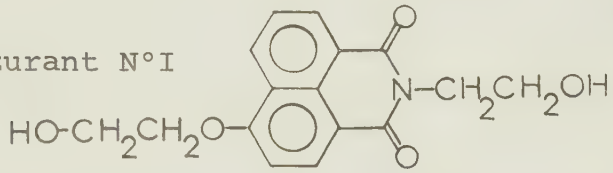
3) Intérêt des copolycondensats (P.A.E.G.-colorants):

a) Ces copolycondensats n'ont d'intérêt que si l'on atteint des taux de colorant de l'ordre de 20 à 30 %. Ceci n'est pas possible avec nos colorants qui sont mal adaptés, sauf peut-être le colorant 5 et les deux azurants, mais il faudrait revoir le problème avec des colorants "solubles" du type anthraquinoniques ou azoïques. Néanmoins nous avons obtenu des résultats encourageants avec - Le colorant N°5

- L'azurant N°I
- Et un autre azurant optique



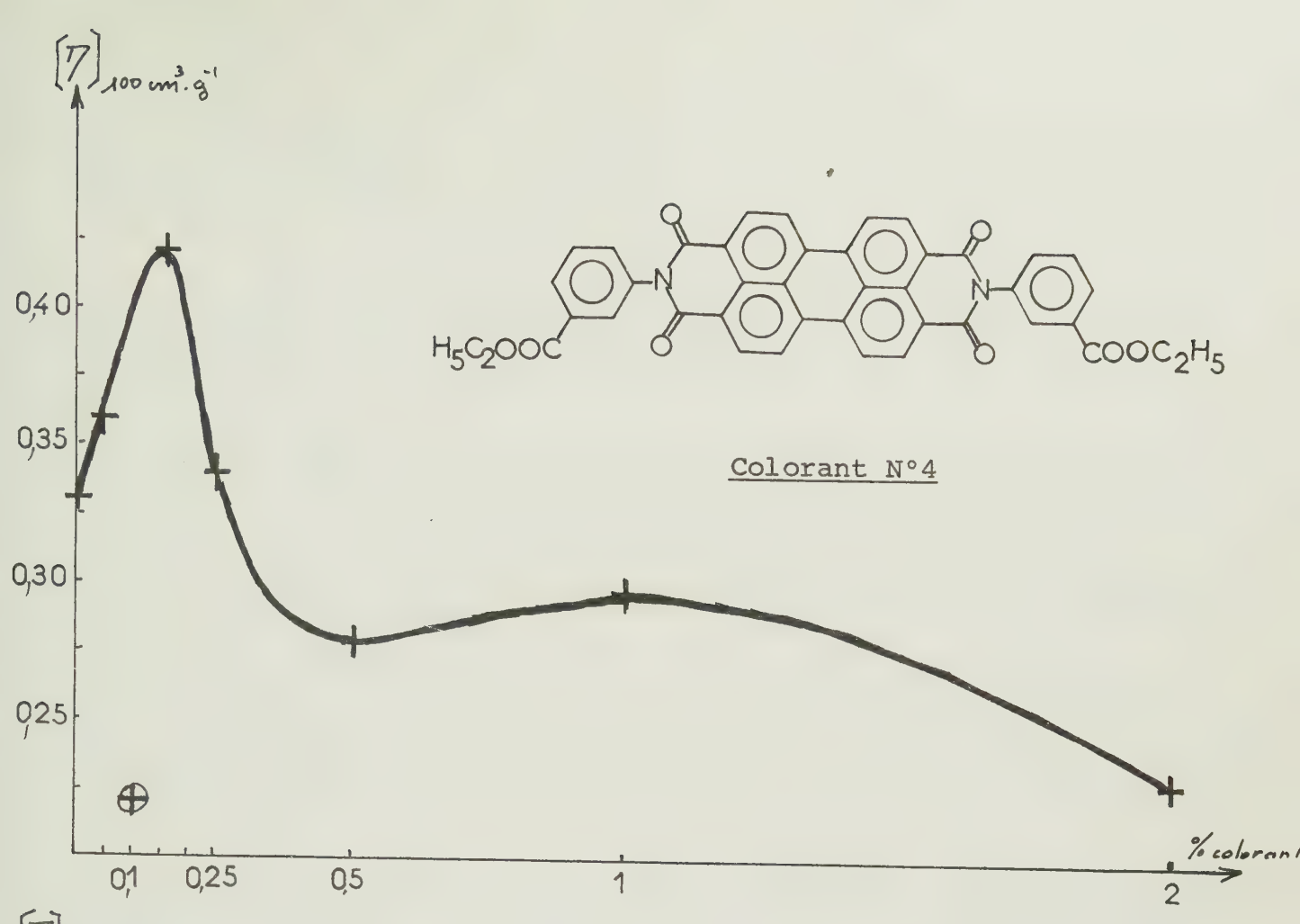
Exemples: avec l'azurant N°I



dont le manque de stabilité thermique ne nous permettait pas de l'incorporer au P.T.E.G. nous avons fait un copolycondensat à 2 % d'azurant. Et ce produit utilisé pour azurer le P.T.E.G. en coloration "masse" donne d'excellents résultats, ce qui prouve qu'il est parfaitement possible d'améliorer les solidités des colorants par cette technique.

- De même le dihydroxy-2,5 téréphtalate de diéthyle inutilisable dans le P.T.E.G. nous a permis de préparer des copolyesters avec l'éthylène glycol et l'acide adipique de teneur en acide adipique variable depuis I00 % jusqu'à 0 %.

Ces copolyesters sont colorés en jaunes et fortement fluorescents, ils sont utilisables en tant qu'azurants optiques.



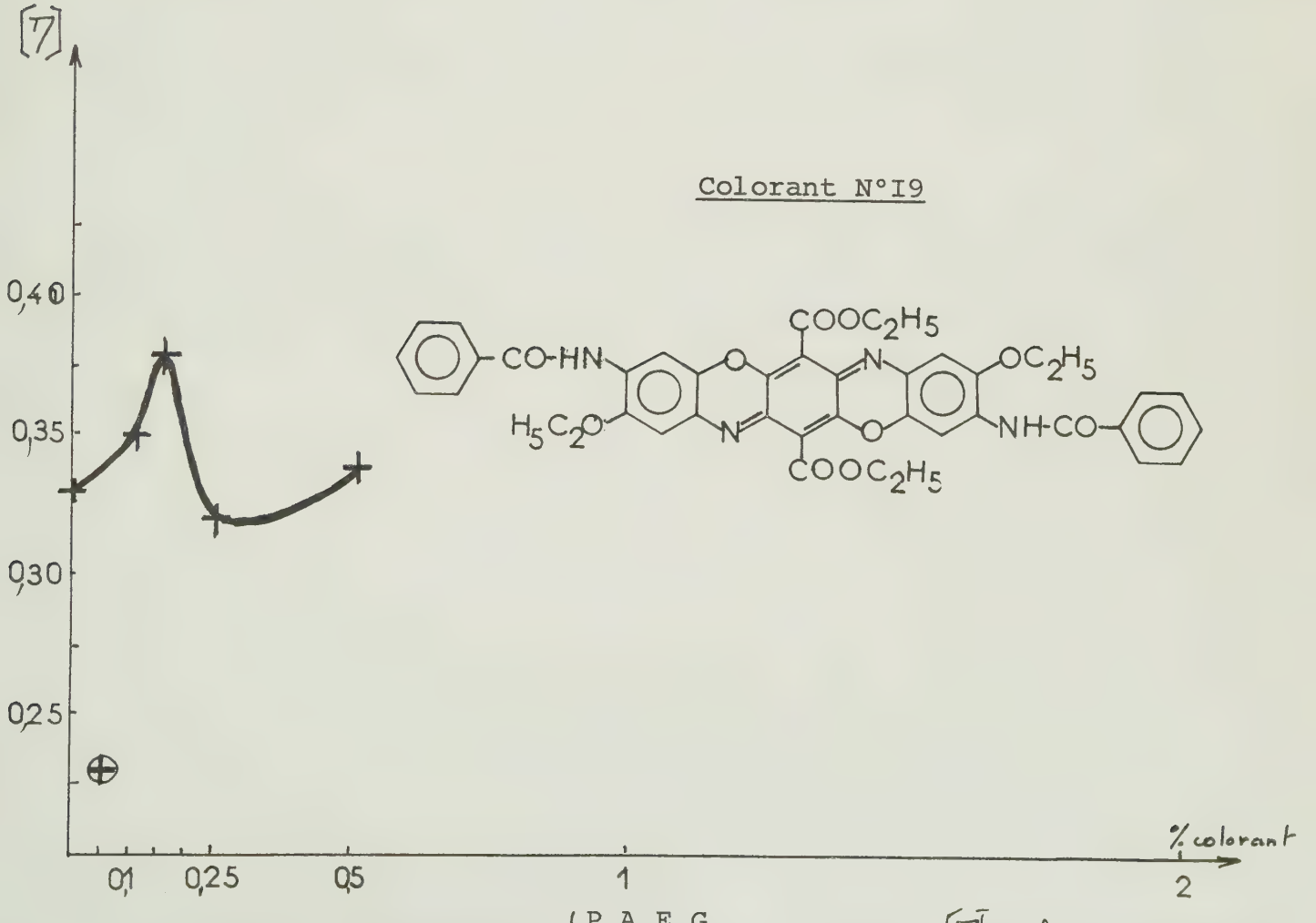


Fig.22 : copolyesters { P.A.E.G. / Colorants — Courbes $[\eta] = f$ (% colorant)

CONCLUSION GENERALE.

Cette étude sur la réalisation de copolyesters colorés par structure, nous a permis de montrer que moyennant un choix judicieux des colorants, il est possible d'obtenir par copolycondensation :

- D'une part des matériaux filables colorés dans une infinité de nuances possibles et utilisables tels quels comme fibres textiles

- D autre part des colorants macromoléculaires alliant les facilités d'emploi des pigments "enrobés" à des solidités exceptionnelles.

Dans le cadre de ce travail nous avons synthétisé une vingtaine de colorants nouveaux, portant chacun deux fonctions réactives en copolycondensation. Certains d entre eux, de part leurs stabilités thermique et photochimique, présentent un grand intérêt pour la coloration "masse" ou entant que pigments.

L'étude des réactions de copolycondensation a confirmé l'existence d'un maximum de viscosité intrinsèque déjà signalée par HAMY et BONNET (60) puis par GANGNEUX (6I) sans toutefois apporter d explication à ce phénomène par suite de l'insolubilité des matériaux obtenus qui rend très difficile la détermination indispensable des masses molaires.

Les qualités des produits obtenus, aussi bien en coloration masse qu'en copolyesters colorés par structure, nous ont conduits à concrétiser ces recherches, faites en association avec P C.U.K., par un dépôt de brevets, et à envisager des développements futurs.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

- PARTIE EXPERIMENTALE -

A - SYNTHESE DES COLORANTS DIIMIDES :

I) Synthèse des para(et méta) amino-benzoates d'éthylène glycol.

Ière étape : Synthèse du para (resp. méta) nitro-benzoate d'éthylène glycol.

On dissout 2 moles de p(m). nitro-benzoate de potassium dans 6 moles de chlorhydrine du glycol et on ajoute 6 cm^3 de diéthyl-amine, on maintient à reflux I2 heures à I40-2°C sous agitation. On coule dans 2 litres d'eau, alcalinise par du carbonate de sodium et on refroidit. On obtient le nitrobenzoate sous forme d'un précipité que l'on filtre et sous forme d'une huile que l'on reprend dans 2 litres d'eau, après décantation, elle cristallise alors lentement.

- Analyse I.R pics esters ν(C = O) : I720 cm^{-I} η^t = 92 %

2ème étape : Réduction par Zn + $CaCl_2$ dans l'éthanol.

Dans 500 cm^3 d'éthanol on ajoute 50 g de chlorure de calcium dissout dans 50 cm^3 d'eau et I75 g de Zinc en poudre. On porte à 75°C sous vive agitation et on introduit lentement 0,5 mole de nitrobenzoate par petites fractions (réaction très exothermique). On maintient au reflux 2 heures après la dernière introduction, on filtre à chaud et on laisse refroidir : l'amino-benzoate de glycol précipite lentement.

- Analyse I.R $\begin{cases} \nu_{(N-H)} : \begin{cases} 3220 \\ 3350 \end{cases} \\ \nu_{(\phi-N)} : I600\ cm^{-I} \end{cases}$ η^t = 85 %

2) Synthèse du p.amino (β hydroxy-éthyl) phényl éther. (p(βhydroxy-éthoxy aniline)

Ière étape : Synthèse du p.nitro (β hydroxy-éthyl) phényl éther

On chauffe à reflux (I27-9°C) et sous agitation I mole de p.nitro-phénolate de sodium dissout dans 5 moles de chlorhydrine du glycol. Au bout de I0 mn le chlorure de sodium commence à précipiter et la solution devient progressivement brun clair.

On laisse refroidir et on coule dans 2 litres de mélange eau-glace.

On filtre les cristaux jaune clair et on lave à l'eau pour éliminer le chlorure de sodium. $\eta^t = 70,\%$ F = 80-5°C

On recristallise dans le benzène F = 84-5°C

2ème étape : Réduction de Béchamp :

On chauffe I5 mn à reflux et sous agitation un mélange de 50 g. de poudre de fer, I50 cm^3 d'eau et 5 cm^3 d'acide acétique à 40 % puis on ajoute par petites portions 40 g. de nitro-phényl glycol-éther, et on maintient le reflux pendant 6 heures.

On alcalinise ensuite par du carbonate de sodium et on filtre à chaud pour éliminer les boues de fer. On acidifie par l'acide chlorhydrique ; on ajoute 2 g. de charbon actif et on filtre à froid pour éliminer les sels de fer, le produit reste en solution sous forme de chlorhydrate, et précipite en milieu neutre. Ce précipité est ensuite filtré, lavé, et séché.

- Analyse I.R apparition de pics $\begin{cases} \nu_{(N-H)} : \begin{cases} 3200 \ cm^{-I} \\ 3400 \ cm^{-I} \end{cases} \\ \nu_{(\phi-N)} : I600 \ cm^{-I} \end{cases}$

3) Synthèse des diimides dérivés de l'anhydride pyromellitique et du dianhydride naphtalène tétracarboxylique

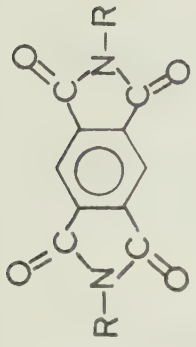
On porte à reflux sous agitation 0,05 mole de dianhydride et 0,2 mole d'amine (excès I00 %) dissouts dans 500 cm^3 de diméthyl-formamide. On ajoute I g. de chlorure de zinc (catalyseur). On maintient le reflux 4 à 6 heures, puis on laisse refroidir.

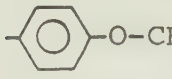
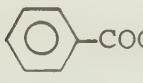
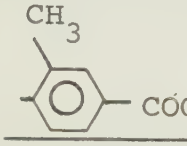
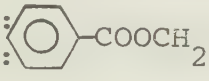
Le précipité obtenu est filtré, lavé abondamment au D.M.F. puis à l'éthanol, à l'acétone et enfin à l'éther, et séché pendant 5 heures à II0°C

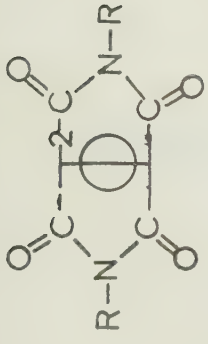
- Caractérisation en spectrographie I.R du cycle imidique:

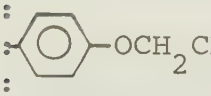
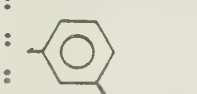
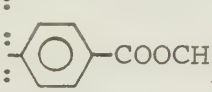
. Pentagonal pour les dérivés de
. Hexagonal " " de
→ Voir partie théorique.

- Analyses élémentaires : Exemples :



R	Formule brute		C %	H %	N %
	$C_{26}H_{20}O_8N_2$	Calc	63,95	4,IO	5,74
		Trouvé	63,8	4,I	5,6
	$C_{28}H_{20}O_8N_2$	Calc.	65,58	3,9I	5,47
		Trouvé	65,3	3,9	5,4
	$C_{30}H_{24}O_8N_2$	Calc.	66,75	4,44	5,I8
		Trouvé	66,4	4,5	5,3
	$C_{28}H_{20}O_{IO}N_2$	Calc.	6I,78	3,68	5,I5
		Trouvé	6I,4	3,4	4,9



R	Formule brute		C %	H %	N %
$-CH_2-CH_2-OH$	$C_{I8}H_{I4}O_6N_2$	Calc.	60,98	3,95	7,9I
		Trouvé	60,7	4,I	8,O
	$C_{30}H_{22}O_8N_2$	Calc	66,93	4,09	5,2I
		Trouvé	66,7	4,I	5,I
	$C_{32}H_{22}O_8N_2$	Calc	68,32	3,9I	4,98
		Trouvé	68,I	4,O	4,9
	$C_{32}H_{22}O_{IO}N_2$	Calc	64,6I	3,70	4,7I
		Trouvé	64,5	3,5	4,9

4) Synthèse des diimides dérivés de l'anhydride pérylène tétracarboxylique

a) Synthèse en milieu aqueux en autoclave (6I) (62)

On ajoute 19,5 g. d'anhydride (soit 0,05 mole) et 20 g. de potasse à 350 cm^3 d'eau, on porte à 90°C puis on laisse refroidir à 40-50°C. On ajoute alors une solution de 0,2 mole d'amine dans I25 cm^3 d'acide acétique I/4, il se forme alors une bouillie orange que l'on introduit dans un autoclave d'un litre. On chauffe 5 heures à I50-70°C sous agitation.

On laisse refroidir pour ouvrir l'autoclave et filtrer la bouillie rouge-bordeaux obtenue, puis on lave à l'eau jusqu'à neutralité et on reprend le gâteau par une solution de soude à 2 %, on filtre, relave à neutralité puis à l'acétone et à l'éther et on sèche 5 heures à II0°C.

b) Synthèse en milieu organique (6I)-(63)

On porte à reflux sous agitation un mélange de 0,0I mole de dianhydride, 0,04 mole d'amine et I g. d'acétate de zinc dans 300 cm^3 de quinoléîne, on maintient le reflux à 220-5°C pendant au moins I0 heures. On laisse refroidir, on filtre et on lave à la quinoléîne puis à l'acétone.

On reprend le gâteau dans une solution à 2 % d'acide chlorhydrique, on filtre, relave à l'eau jusqu'à neutralité puis au méthanol chaud, à l'acétone, à l'éther et on sèche 5 heures à II0°C.

c) Analyses des produits obtenus

Caractérisation en I.R. : cycle imidique hexagonal (voir partie théorique)

$$\begin{cases} \nu_{(c=o)_s} : I780\ cm^{-I} \\ \nu_{(c=o)_{as}} : \begin{cases} I670\ cm^{-I} \\ I7I0\ cm^{-I} \end{cases} \end{cases}$$

- Analyses élémentaires :

	Formule Brute	C %		H %		N %	
		Calc.	Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.	Trouvé
Colorant N°I	$C_{28}H_{I8}O_6N_2$	70,26	70,I	3,77	3,8	5,86	5,9
Colorant N°2	$C_{40}H_{26}O_8N_2$	72,49	72,5	3,93	3,9	4,23	4,2
Colorant N°3	$C_{42}H_{26}O_8N_2$	73,42	73,2	3,78	3,6	4,07	3,8
Colorant N°4	$C_{42}H_{26}O_8N_2$	73,42	73,3	3,78	3,8	4,07	4,2

5) Etude des colorants diimides en spectrographie visible

Nous avons tracé le spectre d'absorption visible de quelques dérivés Φ^I et Φ^2 en solution dans le diméthyl-formamide et des quatre colorants Φ_5 en solution dans l'o.Chlorophénol, à une concentration de $I0^{-2}$ mg.l^{-I}. Nous avons utilisé des cuves en verre de I cm d'épaisseur.

Le tracé des courbes est linéaire en D.O.

Calcul du coefficient d'extinction moléculaire par la

6) Chromatographies sur couches minces :

a) Préparation des couches minces sur plaques de verre

On mélange doucement sans faire de bulles I part de silice pour chromatographie et 2 parts d'eau puis on inprègne uniformément les plaques de verre que l'on fait ensuite sécher I/2 heure à II0°C.

b) Réalisation de la chromatographie :

On dépose une goutte de solution concentrée du colorant dans l'o.Chlorophénol à l'aide d'un fin capillaire, on sèche la tache obtenue et on recommence plusieurs fois jusqu'à obtention d'une tache suffisamment colorée.

On termine par un séchage d'une demi heure à II0°C. Puis on réalise plusieurs élutions successives en utilisant le chloroforme (ou l'o.Chlorophénol) comme éluant jusqu'à ce qu'on obtienne une séparation correcte (3 élutions suffisent).

Remarque : On ne peut pas utiliser les couches minces classiques sur support de polyester car l'o.Chlorophénol et à un degré moindre le chloroforme sont des solvants du polyester.

B - SYNTHESE DES COLORANTS MONOIMIDE ET IMIDAZOLES :

I) Synthèse du N(β Hydroxy-éthyl)bromo 4-naphtalimide-I,8 (27)

On ajoute I4 g. d'anhydride bromo-4 naphtalique (soit ≃ 0,05 mole) et I0 g. de monoéthanolamine (≃ 0,I mole) dans I50 cm^3 d'éthanol. On porte à reflux pendant deux heures, on refroidit, filtre, on lave à l'alcool et on sèche.

On obtient une poudre gris clair donnant une solution jaune non fluorescente dans l'acide sulfurique.

η^t = 80 % Analyse : $C_{I4}H_{I0}O_3NBr$

F = 202°C (recristallisé dans l'éthanol)

	C	H	N
Calc.	52,50	3,I3	4,37
Trouvé	53,0	3,3	4,4

Caractérisation en I.R : cycle imidique hexagonal et ν(o-H) : 3400 cm^{-I}

2) Synthèse du N(β Hydroxyéthyl)Bromo-4 - nitro 3 - naphtalimide-I,8 (27)

On dissout à température ordinaire 3,2 g.(0,0I mole) de N(β hydroxyéthyl) bromo-4.naphtalimide-I,8 dans I5 cm^3 d'acide sulfurique concentré puis on ajoute lentement I,I g. de $NaNO_3$ (léger excès) et on brasse deux heures toujours à température ordinaire puis on coule dans 400 cm^3 d'eau, on filtre et on lave à l'eau jusqu'à neutralité. On obtient une poudre brun-jaune qui donne une solution jaune non fluorescente dans l'acide sulfurique.

η^t = 90% Analyse $C_{I4}H_9O_5N_2B_r$

F = I63°C (recristallisé dans l'éthanol)

	C%	H%	N%	B_r%
Calc.	45,95	2,46	7,65	2I,92
Trouvé	46,2	2,6	7,4	22,2

Même synthèse pour l'anhydride bromo-4, nitro-3 naphtalique, en partant de l'anhydride bromo-4 naphtalique, η^t = 94 % F = 234°C

Caractérisation en I.R : apparition de Pics nitro à I350 cm^{-I} et I550 cm^{-I}

3) Synthèse du N(β hydroxyéthyl)-(hydroxyméthoxy-aniline) 4-nitro 3-naphtalimide-I,8 (27)

On mélange et on chauffe à reflux 0,I mole du produit précédent avec un fort excès (50 %) d'hydroxy méthoxy aniline dans 300 cm^3 d'éthanol pendant deux heures puis on ajoute 200 cm^3 d'eau froide. Le produit cristallise sous forme d'aiguilles oranges que l'on filtre, lave à l'eau et sèche.

η^t = 97 % solution sulfurique jaune non fluorescente.

En I.R : apparition d'un pic ν_{N-H} = 3300 cm^{-I}

De même en remplaçant l'hydroxy-méthoxy aniline par :

- La p.phénylène diamine η^t = 96 % analyse $C_{34}H_{24}O_{IO}N_6$

se décompose sans fondre à 250°C.

	C%	H%	N%
Calc.	60,45	3,55	I2,4I
Trouvé	60,3	3,8	I2,3

- La monoéthanolamine η^t = 92 % Analyse $C_{16}H_{15}O_6N_3$

F = 234°C (recristallisé dans l'éthanol)

	C %	H %	N %
Calc.	55,63	4,35	12,15
Trouvé	55,9	4,6	12,0

4) Synthèse du N(β-Hydroxyéthyl)-(β-Hydroxyéthyl-amino) 4-naphtalimide-I,8 (27)

(Colorant N°5)

On dissout 28 g. (soit 0,1 mole) d'anhydride bromo-4 naphtalique ou 32 g. (soit 0,1 mole) de N(β-Hydroxy-éthyl)-bromo-4 naphtalimide-I,8 dans 200 cm^3 de monoéthanolamine et on porte à reflux à 150°C pendant deux heures. On refroidit à 0°C et on filtre le produit jaune d'or qui précipite, on le recristallise dans l'éthanol en belles aiguilles jaunes. Solution sulfurique jaune canari très fluorescente (jaune vert)

η^t = 85 % Analyse : $C_{16}H_{16}O_4N_2$

F = 219°C (recristallisé dans l'éthanol)

	C %	H %	N %
Calc.	64,00	5,33	9,33
Trouvé	64,2	5,5	9,1

En I.R : - Apparition des pics caractéristiques d'un cycle imidique hexagonal (voir partie théorique)
- Pic N-H à 3340 cm^{-1} - pic ν(O-H) à 3400-3500 cm^{-1}

5) Synthèse du N(βHydroxyéthyl)-(βHydroxyéthoxy) 4-naphtalimide-I,8 (Azurant N°1)

Par la méthode de Williamson.

1ère étape : Glycolate de sodium : Par action d'1 g. de sodium métallique sur 50 cm^3 d'éthylène glycol sec on obtient une solution de glycolate de sodium dans l'éthylène glycol.

2ème étape : à la solution précédente on ajoute 6,4 g. (soit 0,02 mole) de N(βHydroxyéthyl)-Bromo 4-naphtalimide-I,8 et on porte à reflux une à deux heures. On laisse refroidir, on extrait plusieurs fois dans du chlorure de méthylène et on évapore à sec, puis on recristallise dans l'éthanol. On obtient une poudre beige clair qui fond à 167°C

- Solution sulfurique vert clair très fluorescente (bleue)
- Solution aqueuse incolore fortement fluorescente en bleu ciel

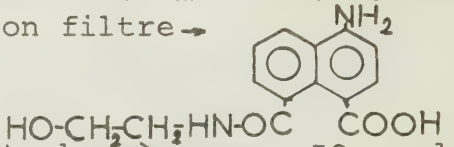
η^{t}_{global} = 20 % Analyse : $C_{16}H_{15}O_5N$

	C %	H %	N %
Calc.	63,88	4,98	4,65
Trouvé	64,1	4,8	4,9

En I.R :, apparition d'un pic $\nu_{(O-H)}$ à 3500 cm^{-1} et des pics .caractéristiques d'I cycle imidique hexagonal (voir partie théorique)

6) Synthèse de l'Azurant optique N°2

Ière étape : On porte à reflux pendant 2 heures une solution de 0,I mole d'anhydride amino-4 naphtalique dans 200 cm^3 de monoéthanol-amine puis on coule dans I litre d'eau, on filtre et on sèche 5 heures à II0°C.

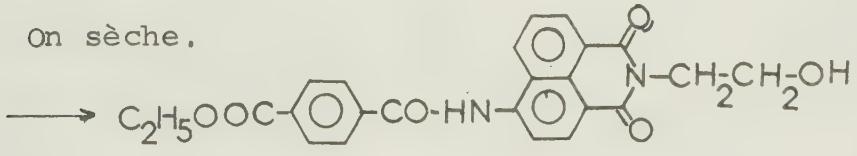


2ème étape : On dissout dans I00 cm^3 de nitrobenzène sec, I0 g. de chlorure de téréphtaloyle puis on ajoute le produit précédent et on porte lentement à reflux.

On refroidit à 80°C et on hydrolyse par I0 cm^3 d'éthanol.

On refroidit à 0°C et on filtre le produit brun que l'on recristallise dans l'éthanol.

On sèche.



poudre brun jaune

η^{t}_{global} = 25 %

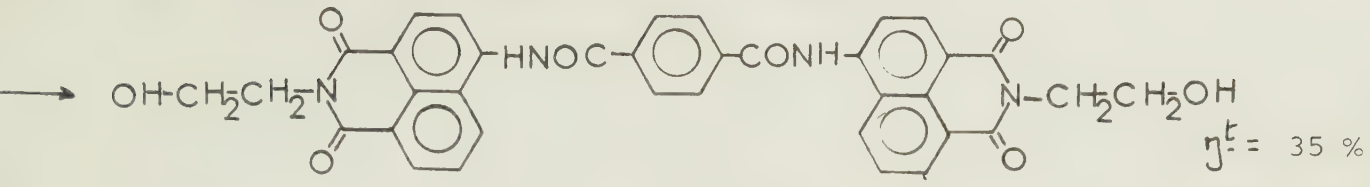
se décompose sans fondre au dessus de 250°C.

7) Synthèse de l'azurant N°3

Ière étape : voir azurant N°2

2ème étape : On dissout le produit obtenu dans la Ière étape, après l'avoir bien séché, dans I00 cm^3 de nitrobenzène sec, on porte à reflux et on ajoute lentement par petites pincées I0 g. de chlorure de téréphtaloyle, on maintient le reflux deux heures après la fin de l'introduction, puis on refroidit à 0°C et on filtre.

On recristallise le produit brun foncé obtenu dans l'éthanol.



η^t = 35 %

Se décompose sans fondre vers 250°C.
Solution sulfurique brun-jaune, fluorescence jaune vert.

Analyse : $C_{36}H_{26}O_8N_4$

	C %	H %	N %
Calc.	67,25	4,05	8,72
Trouvé	67,I	4,3	8,4

3) Synthèse des naphtoylène-benzimidazoles à partir d'o.nitro-amines.

Ière étape : Synthèse de l'imide

On chauffe à reflux dans 500 cm^3 de diméthyl-formamide I mole d'anhydride naphtalique et 3 moles d'o.nitro amine. On refroidit à 20°C, on filtre puis on reprend dans une solution de carbonate de sodium à 20 % et enfin dans l'éthanol.

2ème étape : Réduction du nitro et cyclisation simultanée en imidazole

On dissout I00 g. de l'imide précédent dans 700 cm^3 d'acide acétique glacial, on porte à reflux et on introduit par petites portions 50 g. de poudre de fer en une heure, on maintient le reflux encore deux heures, on filtre à chaud, on lave les boues de fer par I00 cm^3 d'acide acétique bouillant puis on distille 400 cm^3 de solvant. On dilue avec 350 cm^3 d'eau chaude et on filtre. On lave à l'eau pour éliminer tous les ions ferriques et on sèche.

Exemple : avec l'anhydride bromo-4 naphtalique et la nitro-2 méthoxy-4 aniline

Ière étape : η^t = 82 % poudre jaune clair F = 2I2°C.

2ème étape : η^t = 40 % poudre jaune orangé F = I52°C.

Analyse $C_{I9}H_{II}O_2N_2Br$

	C %	H %	N %	Br %
Calc.	60,I0	2,90	7,38	2I,I2
Trouvé	59,52	2,8	6,6	22,48

9) Synthèse des Naphtoylène-benzimidazoles à partir d'o.Diamines
Colorant N°6

Ière étape : purification du tétraminodiphényle :

On recristallise 20 g. de tétramino-diphényle dans 500 cm^3 d'eau bouillante en présence d'hydrosulfite de sodium (pour éviter l'oxydation à l'air). On récupère une pâte blanchâtre que l'on utilise telle quelle sans la sécher.

2ème étape : synthèse du naphtoylène-benzimidazole

On dissout 26 g. de la pâte précédente (soit $\simeq$ 0,I mole de tétraminodiphényle) et 6I g. (0,22 mole) d'anhydride bromo-4-naphtalique dans 500 cm^3 d'acide acétique glacial et on chauffe à reflux pendant 4 heures.

Il se forme un précipité rouge brique très abondant que l'on filtre et lave à l'eau bouillante jusqu'à neutralité, on le sèche. On obtient 58 g. (η_t = 84 %) de poudre couleur brique (jaune d'or après broyage); solution sulfurique jaune qui reprécipite dans l'eau en jaune vif.

Analyse $(C_{I8}H_8O\,N_2Br)_2$

	C %	H %	N %	Br %
Calc.	62,08	2,30	8,04	23,00
Trouvé	62,4	2,7	7,8	22,5

Ne fond pas à 350°C.

En I.R. : apparition d'un pic unique $\nu_{(c=o)}$ à I700 cm^{-I}

3ème étape : Substitution du brome par l'éthanol-amine

On chauffe à reflux pendant quatre heures 20 g. du produit précédent dans 200 cm^3 de monoéthanolamine. Puis on refroidit à 50°C, on filtre et on lave à l'éthanol bouillant, on sèche 5 heures à II0°C, on obtient une poudre marron qui colore le polyester en jaune d'or et donne une solution jaune dans l'acide sulfurique.

Analyse : $(C_{20}H_{I4}O_2N_3)_2$

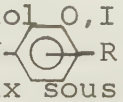
	C %	H %	N %
Calc.	7I,00	4,I3	I2,4I
Trouvé	7I,6	4,I	II,2

Ne fond pas à 350°C.

C - SYNTHESES DES QUINACRIDONES

I) Synthèse des trans quinacridones linéaires : Méthode générale

Ière étape : Synthèse des esters diarylamino-2,5-dihydro-3,6 téréphtaliques.

On dissout dans un litre d'éthanol 0,I mole de succinyl succinate d'éthyle, 0,3 mole d'amine H_2N-  -R et 5 cm^3 d'acide chlorhydrique I2 N et on chauffe à reflux sous atmosphère d'azote pendant 3 heures. Des aiguilles jaunes cristallisent lentement, on filtre à 40-5°C et on lave à l'alcool.

Exemples :. R = p.CH_3 η^t = 90 % poudre orangé clair

. R = p.OCH_2OH η^t = 95 % poudre rose pâle

. R = p.COOH η^t = 98,5 % poudre orangé clair

. R = m.COOH η^t = I00 % poudre orangé clair

2ème étape : Oxydation en acide diarylamino-2,5 téréphtalique

On dissout 0,I mole de diarylamino 2,5 - dihydro-3,6 - téréphtalate d'éthyle dans 500 cm^3 d'éthanol, on ajoute une solution de 30 g. de soude dans 250 cm^3 d'eau puis 50 g. de m.nitro benzène sulfonate de sodium, puis on chauffe à reflux pendant 4-5 heures.

On coule dans un litre d'eau froide, la solution se clarifie (au besoin on clarfiltre avec un peu de charbon actif) puis on acidifie par l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave à l'eau jusqu'à neutralité.

Exemples :

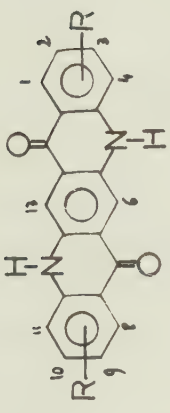
R	η^t	Couleur
p.CH_3	80 %	Rouge-mauve
p.OCH_2OH	83 %	Violet
p.COOH	78,5%	Rouge-carmin
m.COOH	75 %	Rouge

3ème étape cyclisation :

a) Dans l'acide polyphosphorique

On dissout I0 g. d'acide diarylamino-2,5-téréphtalique dans I00 g. d'acide polyphosphorique à 60-80°C puis on chauffe pendant deux heures entre 80 et I50°C (de préférence entre I00 et I20°C).

On refroidit à 90°C et on hydrolyse en ajoutant goutte à goutte 200 cm^3 d'eau. On filtre et on lave à l'eau jusqu'à neutralité puis à l'alcool et à l'acétone et on sèche 5 heures à II0°C.



R	η %	Couleur	Analyse	C%	H%	N%	Formule
H	I00	Rouge Bleuté	Calc.	76,87	3,85	8,97	$C_{20}H_{12}O_2N_2$
			Trouvé	76,6	3,9	8,9	
2,9-CH_3	I00	Rose	Calc.	77,60	4,70	8,23	$C_{22}H_{16}O_2N_2$
			Trouvé	77,6	5,0	8,0	
2,9-COOH	I00	Rouge	Calc.	66,00	3,00	7,00	$C_{22}H_{12}O_6N_2$
			Trouvé	65,8	3,2	7,0	
4,II-COOH	88	Rouge	Calc.	66,00	3,00	7,00	$C_{22}H_{12}O_6N_2$
			Trouvé	66,4	3,3	6,9	

b) Dans l'éthylène glycol (64)

On dissout I0 g. d'acide diarylamino-2,5-téréphtalique et I g. d'acide sulfurique dans I00 cm^3 d'éthylène glycol et on chauffe une heure à I60-I70°C en distillant au fur et à mesure l'eau formée. On refroidit à I00-II0°C et on filtre, on lave avec I00 cm^3 d'éthylène glycol chaud puis abondamment à l'acétone et on sèche

Exemples :

R	η %	Couleur	Formule	Analyse	C%	H%	N%
-H	95	Rouge	$C_{20}H_{12}O_2N_2$	Calc.	76,87	3,85	8,97
				Trouvé	76,8	3,9	9,I
2,9-CH_3	69	Rose	$C_{22}H_{16}O_2N_2$	Calc.	77,60	4,70	8,23
				Trouvé	77,3	5,0	7,9
2,9-OCH_2OH	80	Violet	$C_{22}H_{16}O_6N_2$	Calc.	65,38	3,96	6,93
				Trouvé	65,4	4,2	6,6
2,9-$COOCH_2CH_2OH$	88	Rouge	$C_{26}H_{20}O_8N_2$	Calc.	63,95	4,I0	5,73
				Trouvé	63,8	4,3	5,7

2) Synthèse de la 2,9-dicarbéthoxy Quinacridone (65)

Ière étape : On chauffe pendant 6 heures à 95-IOO°C sous atmosphère d'azote le mélange de O,I mole de succinyl-succinate d'éthyle, O,3 mole de p.amino-benzoate d'éthyle, O,5 g. d'acide p.toluène sulfonique et 50 cm^3 de dowtherm A (mélange eutectique de biphényle : 23,5 % et d'oxyde de diphényle : 76,5 %).

On refroidit à 65°C on ajoute IOO cm^3 de méthanol on filtre et on lave au méthanol. On obtient une poudre jaune clair qui fond à I65°C. le di(p.carbéthoxyanilino)-2,5 dihydro-3,6 - téréphtalate d'éthyle. η^t = 80 %.

2ème étape : Cyclisation

On dissout le produit jaune précédent dans 50 cm^3 de dowtherm A et on chauffe à reflux (255-6°C) sous atmosphère d'azote. On obtient la dicarbéthoxy-2,9 dihydro-3,6 quinacridone qui cristallise sous forme d'aiguilles jaune clair. η^t = 87 %

Solution sulfurique incolore fluorescence bleu pâle.

3ème étape : Oxydation (66)

On chauffe à reflux une suspension de 7,5 g. de la dihydroquinacridone précédente et de 9 g. de chloranile dans 350 cm^3 d'Emkanol E.G.(Ethoxy-éthanol) pendant 6 à IO heures, on filtre à 90-IOO°C, on reprend dans l'emkanol chaud, on lave au diméthylformamide puis à l'éthanol et on sèche 5 heures à II0°C. On obtient la dicarbéthoxy-2,9 quinacridone sous forme d'une poudre rose vif avec un rendement global de 62 %.

Analyse : $C_{26}H_{20}O_6N_2$

	C %	H %	N %
Calc.	68,29	4,38	6,I3
Trouvé	68,3	4,3	6,O

3) Synthèse de la dibromo-2,5 dicarbéthoxy-3,6 benzoquinone-I,4

Ière étape : Oxydation du succinyl-succinate d'éthyle.

On dissout 200 g. de succinyl-succinate d'éthyle dans un litre de chlorure de méthylène puis on ajoute goutte à goutte sous agitation et à température ordinaire une solution de brome (dans du chlorure de méthylène) jusqu'à persistance de la coloration du brome et on chauffe deux heures à 40°C en ajoutant du brome si nécessaire.

On refroidit à - 5°C et on filtre les cristaux jaunes qui précipitent η^t = 95 %.

On recristallise dans le chlorure de méthylène et on obtient de belles aiguilles jaunes très fluorescentes de dihydroxy-2,5 téréphtalate d'éthyle

F = I34,5°C (littérature I33,5°C)

Analyse $C_{I2}H_{I4}O_6$

	C %	H %
Calc.	56,75	5,5I
Trouvé	56,8	5,4

2ème étape : Substitution et oxydation simultanée par le brome.

On dissout 50 g. de dihydroxy-2,5 téréphtalate d'éthyle dans 500 cm^3 de D.M.F. chaud, on coule dans 2,5 l. d'eau à I5°C, on ajoute I5 gouttes d'une solution aqueuse de chlorure ferrique, puis goutte à goutte sous vive agitation environ 50 g. de brome jusqu'à persistance de la couleur rouge.

On filtre, on reprend par 200 cm^3 d'éthanol.

On obtient la dibromo-2,5 dicarbéthoxy-3,6 benzoquinone sous forme de cristaux jaunes qui fondent à 232-8°C (238°C après recristallisation dans l'éthanol).

η^t = 75 % Analyse $C_{I2}H_{IO}O_6Br_2$

	C %	H %	Br %
Calc.	35,I2	2,44	39,02
Trouvé	35,3	2,5	38,6

4) Synthèse des Quinacridone-quinones :

Ière étape : Synthèse des diarylamino-2,5 - dicarbéthoxy-3,6 - benzoquinone-I,4

On dissout 8,2 g. (0,02 mole) de dibromo-2,5-dicarbéthoxy-3,6 benzoquinone-I,4 et 0,05 mole d'amine $H_2N-C_6H_4-R_n$ dans 200 cm^3 de méthanol sec. On porte à reflux, on ajoute environ 2 g. de pyridine et on maintient le reflux I h.30, on filtre à chaud, on lave au méthanol et on sèche.

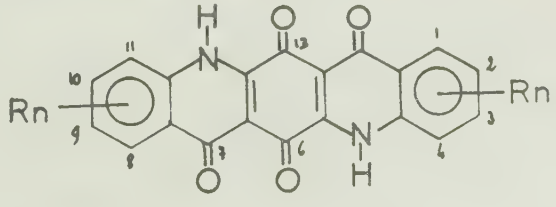
Produits obtenus :

Amine de départ; Rn (Nature et Position)	η %	Pt. de Fusion F ° C	Remarques
R = H	IOO	258	Poudre brun jaune Analyse : $C_{24}H_{22}O_6N_2$ — Calc. C 66,29 H 5,06 N 6,45 — Trouvé: 65,9 5,I 6,5
R = p. $COOC_2H_5$	97	245	Poudre jaune
R = O. $COOC_2H_5$	94	2I4	Poudre rouge violacé
R_I= 2,$COOC_2H_5$ R_2= 4,Cl	74	236	Poudre orangé
R_I= 5,-$COOC_2H_5$ R_2= 2,-CH_3	96	202	Poudre orangé
R_I= 5,-$COOC_2H_5$ R_2= 2,-OCH_3	90	2IO	Poudre rouge vif.
R_I= 2,-OCH_3 R_2= 4,-OCH_3	78	22I	Poudre rouge brique

2ème étape : Cyclisation en quinacridone quinone

On chauffe à reflux à 255-6°C ; 0,0I mole de diarylamino-2,5-dicarb.éthoxy-3,6 benzoquinone-I,4 dans 200 cm^3 de dowtherm A (76,5 % de diphényle oxyde et 23,5 % de biphényle).

On maintient le reflux 2 heures en distillant l'éthanol formé, on filtre à IOO-I50°C, on lave abondamment à l'éthanol puis à l'acétone et on sèche 5 heures à II0°C.



Produits Obtenus	%	Couleur	Remarques.	Analyses			
Quinacridone quinone non substituée	IOO	Poudre jaune orangé	$C_{20}H_{IO}O_4N_2$		C %	H %	N %
				Calc.	70,06	2,92	8,I8
				Trouvé	69,9	3,I	8,I
Dicarbéthoxy-2,9 quinacridone quinone	84	Jaune	$C_{26}H_{I8}O_8N_2$		C %	H %	N %
				Calc.	64,I4	3,70	5,76
				Trouvé	64,I	3,8	5,7
Dicarbéthoxy-4,II quinacridone quinone	94	Jaune vert	$C_{26}H_{I8}O_8N_2$		C %	H %	N %
				Calc.	64,I4	3,70	5,76
				Trouvé	64,I	3,8	5,7
Dichloro-2,9-Dicarbéthoxy-4,II quinacridone quinone	93	Jaune	$C_{26}H_{I6}O_8N_2Cl_2$		C %	H %	N % Cl %
				Calc.	56,20	2,88	5,05 I2,80
				Trouvé	56,3	2,9	5,0 I2,8
Dicarbéthoxy-I,8 diméthyle-4,II quinacridone quinone	44	Brun vert	$C_{28}H_{22}O_8N_2$		C %	H %	N %
				Calc.	65,44	4,28	5,45
				Trouvé	65,3	4,3	5,3
Dicarbéthoxy-I,8 diméthoxy-4,II quinacridone quinone	IOO	Jaune orangé	$C_{28}H_{22}O_{IO}N_2$		C %	H %	N %
				Calc.	6I,49	4,02	5,I2
				Trouvé	6I,7	4,0	5,I
Tétraméthoxy 2,9,4,II quinacridone quinone	58	Violet	$C_{24}H_{I8}O_8N_2$		C %	H %	N %
				Calc.	62,26	3,89	6,06
				Trouvé	62,3	4,0	6,0

5) <u>Réduction des quinacridones-quinones en hydroxy-6 quinacridones</u> (67)

On dissout à 60°C une part de quinacridone quinone dans IO parts d'acide sulfurique à 96 % puis on ajoute I,5 part de cuivre en poudre et on brasse deux heures en maintenant la température à 60°C. On filtre pour éliminer le cuivre en excès. On ajoute de l'eau goutte à goutte jusqu'à cristallisation et on filtre la pâte bleue obtenue. On reprend dans une solution étendued'acide chlorhydrique, le précipité vire au mauve, on filtre et on lave à l'eau jusqu'à neutralité puis à l'éthanol et on sèche.

Exemples : - Hydroxy-6 quinacridone : violet-rouge

- Dicarbéthoxy-4,II - hydroxy-6 quinacridone

poudre rouge brique qui colore le polyester fondu en mauve

Analyse $C_{26}H_{20}O_7N_2$

	C %	H %	N %
Calc.	66,I8	4,23	5,92
Trouvé	66,3	4,2	5,9

- Dichloro-2,9 - dicarbéthoxy-4,II - hydroxy-6 quinacridone.

Poudre violette, colore le polyester fondu en mauve

Analyse $C_{26}H_{I8}O_7N_2Cl_2$

	C %	H %	N %	Cl %
Calc.	57,75	3,33	5,68	I3,IO
Trouvé	57,9	3,2	5,5	I2,8

6) Spectrographie visible :

Nous avons tracé les spectres d'absorption en visible des quinacridones quinones et des hydroxy-6 quinacridones sur des solutions à 20 mg. l^{-1} dans le diméthyl-formamide ; avec des cuves en verre de I cm d'épaisseur. Les valeurs de $\mathcal{E}$ sont calculées par application de la loi de beer Lambert $D.O = \mathcal{E}.L.c$ d'où $\mathcal{E}$ est exprimé en l. $mole^{-1}$ cm^{-1}.

D - SYNTHESE DES DIOXAZINES :

I) Synthèse de l'éthoxy-2, benzoylamido-4, (β Hydroxy éthyl)-5 aniline

Ière étape : Amidification

On dissout IO g. (soit 0,05 mole) de (βHydroxy-éthyl)-2, éthoxy-5 aniline dans IOO cm^3 d'eau tiède, on ajoute 4 g. de carbonate de sodium puis on coule en 45 mn sous vive agitation 7,5 g. (excès IO %) de chlorure de benzoyle, on chauffe à 80-5°. En fin d'introduction on vérifie que le milieu est toujours alcalin et qu'il ne reste plus d'amine libre (réactif d'Erlich). Après refroidissement à 45-50°C, il précipite un produit blanc que l'on filtre.

Ce précipité est lavé à l'eau tiède puis recristallisé dans l'éthanol. En I.R. on observe la disparition des pics $\nu_{(N-H_2)}$ remplacés par I pic $\nu_{(N-H)}$ à 3400 cm^{-I} et apparition d'un pic $\nu_{(C=O)}$ à I690 cm^{-I}.

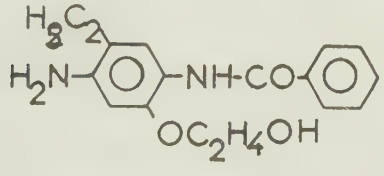
2ème étape : Nitration :

On dissout I0 g. du produit précédent dans 70 cm^3 d'acide acétique glacial à 40°C, on refroidit à I5°C et on coule en 45 mn 3 cm^3 d'acide nitrique à 70 % en maintenant la température à I5°C ± 2°C. On obtient un précipité jaune que l'on filtre et lave à l'eau sans le sécher. En I.R. pics du NO_2 { I370 cm^{-I} ; I650 cm^{-I}

3ème étape : Réduction :

On dissout II g. du produit nitré ci-dessus dans un mélange de 25 cm^3 d'eau et 50 cm^3 d'acide acétique à 85°C, puis on introduit en une heure I7 g. de poudre de fer en maintenant la température à 85°C ± 2°C. Puis on acidifie nettement par 50 cm^3 d'acide chlorhydrique I2N et on maintient à 85°C. jusqu'à désacétylation complète de l'amine, il se forme alors un précipité blanc de chlorhydrate. On coule dans 500 cm^3 d'eau bouillante : le chlorhydrate se solubilise, on filtre à I00°C pour éliminer les boues de fer, on lave avec I00 cm^3 d'eau bouillante et on refroidit à 25-30°C. Le chlorhydrate cristallise lentement.

Ce précipité est ensuite filtré, lavé à l'eau froide puis repris dans une solution de carbonate de sodium à 20°C pour laisser cristalliser l'amine libre



M = 3I6 g. η^t = 35 % global

En I.R. pics $\nu_{(N-H_2)}$ à { 3300 cm^{-I} ; 3380 cm^{-I}

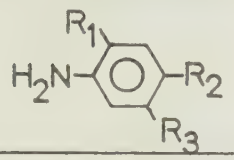
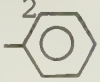
2) Synthèse des dioxazines.

Ière étape : Condensations de différentes amines aromatiques sur :

a) Le Chloranile

On dissout à température ambiante 0,3 mole d'amine dans 300 cm^3 de D.M.F. puis sous agitation on ajoute 0,I mole de chloranile. On brasse 3 heures à température ambiante et on ajoute 300 cm^3 d'éthanol, il se forme alors un fin précipité que l'on filtre puis que l'on reprend dans 200 cm^3 d'éthanol chaud.

Exemples :

Amine utilisée 	η^t %	Couleur de Produit obtenu	Remarques
R_I=OCH_3 R_2=H, R_3=-O-CH_3	80	Mauve	Dans le mélange méthanol pyridine le rendement était de 60 % seulement.
R_I=-OCH_3 R_2=-H ; R_3=CH_2OH	85	Brun-vert	Dans le toluène on obtient un rendement de 75 %
R_I=-OC_2H_5 R_2=-NH-CO- R_3=-OC_2H_5	64	Marron	
R_I=-OCH_3 R_2=-H ; R_3=-$COOC_2H_5$	83	Brun-violacé	F = 275°C.
R_I=-OC_2H_5 R_2=-NH-CO-CH_3 R_3=-OC_2H_5	75	Violet	
R_I=-OCH_2CH_2OH R_2=-NH-CO-  R_3=-OC_2H_5	60	Marron-violacé	

Caractérisation

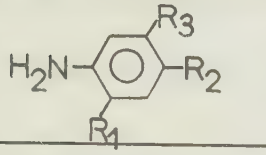
- Solutions sulfuriques bleues non fluorescentes
- En I.R. $\begin{cases} \nu_{(C=O)} \text{ quinone} : 1680 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{(N-H)} : 3240 \text{ à } 3260 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$

b) Avec la dibromo-2,5 - dicarbéthoxy-3,6 benzoquinone-I,4 (68)

On dissout 0,1 mole de dibromobenzoquinone et 0,3 mole d'amine dans 150 ml de méthanol, on ajoute 0,2 mole de

pyridine (accepteur d'acide) et on porte à reflux pendant une heure, on obtient un précipité brun à rouge. Ce précipité est ensuite filtré puis lavé au méthanol et séché.

Exemples :

Amine utilisée	η %	Couleur du produit obtenu	Remarques
 R_I=-OC_2H_5 ; R_2=-NH-CO-(C$_6$H$_5$) ; R_3=-OC_2H_5	70	Marron foncé	F = 224°C.
R_I=-OCH_3 ; R_2=-H ; R_3=-OCH_3	80	Rouge bleuté	
R_I=-OCH_3 ; R_2=-OCH_3 ; R_3=-H	78	Rouge brique	F = 247°C.
R_I=-OC_2H_5 ; R_2=-H ; R_3=-OC_2H_5	82	Rouge	

Caractérisation :

- Solutions sulfuriques violettes non fluorescentes
- En I.R. :
  - $\nu_{(C=O)}$ quinone I680 cm^{-I}
  - $\nu_{(C=O)}$ ester I720 cm^{-I}
  - $\nu_{(N-H)}$ 3240 à 3280 cm^{-I}

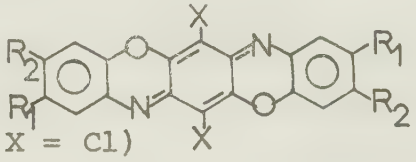
2ème étape : Cyclisation des dioxazines (69)

On chauffe à reflux sous agitation pendant 2 à 6 heures une solution de I part de diarylamino-2,5 - dicarbéthoxy-3,6 benzoquinone-I,4, I part de chlorure de benzoyle et 20 parts de solvant. Puis on refroidit à 60-80°C, on filtre le précipité obtenu et on le lave à l'éthanol avant de le sécher à II0°C.

Solvants préférés

- l'o.Dichlorobenzène pour les dicarbéthoxy-9,I0 dioxazines (température de reflux I75°C).
- l'o.Dichlorobenzène (I75°C) le nitrobenzène (I90°C), le trichlorobenzène (2I0°C) ou le dowtherm A (255°C) pour les autres dioxazines suivant les difficultés de cyclisation.

Exemples :



a) Dichloro-9,I0 dioxazines (X = Cl)

Substituants R_I - R_2	η%	Couleurs : - du pigment - dans le polyester	Formule brute	Analyses élémentaires	C%	H%	N%	Cl%
R_I=-OCH_3		-Violet	$C_{20}H_{12}N_2Cl_2O_2$	Calc.	57,79	2,89	6,75	I7,I0
R_2=-H		-Rouge		Trouvé	58,2	3,2	6,3	I6,2
R_I=-CH_2OOC-C$_6H_5$	80	-Rouge	$C_{34}H_{20}Cl_2O_6$	Calc.	66,48	3,25	4,55	II,54
R_2=-H		-Orangé		Trouvé	66,2	3,2	4,6	
R_I=-OC_2H_5	80	- Bleu	$C_{36}H_{26}O_6N_4Cl_2$	Calc.	63,44	3,82	8,22	I0,4I
R_2=-NH-CO-C$_6H_5$		-Violet		Trouvé	63,7	3,9	7,9	I0,3
R_I=-$COOC_2H_5$	75	-Orangé	$C_{24}H_{16}O_6N_2Cl_2$	Calc.	57,7I	3,2I	5,6I	I4,30
R_2=-H		-Jaune d'or		Trouvé	57,6	3,2	5,5	I4,8
R_I=-OC_2H_5	85	- Bleu	$C_{26}H_{22}O_6N_4Cl_2$	Calc.	56,22	3,96	I0,05	I2,7
R_2=-$NHCOCH_3$		- Violet		Trouvé	56,0	4,2	9,8	I2,
R_I=-OC_2H_4OH	90	- Bleu	$C_{36}H_{26}O_8N_4Cl_2$	Calc.	60,72	3,65	7,86	9,9I
R_2=-NH-CO-C$_6H_5$		- Bleu		Trouvé	60,8	3,7	7,6	9,6

Caractérisation :

- Cristaux verts brillants présentant un fort éclat métallique
- Solutions sulfuriques bleues non fluorescentes
- Fluorescence bleu-vert dans l'o.dichlorobenzène
- En I.R $\begin{cases} \nu_{(C=N-)} : I6IO\text{-}I620\ cm^{-I} \text{ (faible)} \\ \nu_{(C-O)} : I260\text{-}I280\ cm^{-I} \text{ (fort)} \\ \nu_{(C-Cl)} : 590\text{-}600\ cm^{-I} \text{ (moyen)} \end{cases}$

b) Dicarbéthoxy-9,IO dioxazines $\boxed{X = -COOC_2H_5}$

Substituants R_I, R_2	η%	Couleur du pigment - dans le polyester	Formule brute	Analyses élémentaires	C%	H%	N%
R_I=-OC_2H_5 R_2=-NH-CO-⬡	56	-Bleu ciel -Violet	$C_{42}H_{36}O_{IO}N_4$	Calc.	66,57	4,76	7,40
				Trouvé	66,5	4,8	7,3
R_I=-H R_2=-OCH_3	40	- Bleu - Rouge	$C_{26}H_{22}O_8N_2$	Calc.	63,74	4,50	5,72
				Trouvé	63,5	4,5	5,4
R_I=-OCH_3 R_2=-H	50	- Bleu - Rouge vermillon	$C_{26}H_{22}O_8N_2$	Calc.	63,74	4,50	5,72
				Trouvé	63,6	4,4	5,5
R_I=-OC_2H_5 R_2=-H	45	- Bleu - Rouge	$C_{28}H_{26}O_8N_2$	Calc.	64,83	5,02	5,40
				Trouvé	64,6	5,0	5,3

Caractérisation :

- Cristaux verts d'aspect métallique
- Solutions sulfuriques bleues non fluorescentes
- Fluorescence bleu vert dans l'o.dichlorobenzène
- En I.R. $\begin{cases} \nu_{(C=O)} \text{ ester } I730\text{-}I735\ cm^{-I} \\ \nu_{(C=N)} \ I6IO\text{-}I620\ cm^{-I} \\ \nu_{(C-O)} \ I250\text{-}I300\ cm^{-I} \end{cases}$

E - SYNTHESE DU P.T.E.G. ET DES CO. (P.T.E.G. - COLORANTS)

I - Synthèse du téréphtalate de bis(βhydroxy-éthyle) pur :

I) Purification des produits de départ :

- On recristallise le téréphtalate de diméthyle dans le méthanol. ⟶ solide blanc qui fond à I42°C.

- On distille l'éthylène glycol sur sodium et sous atmosphère d'azote.

2) Transestérification :

Dans un réacteur d'un litre muni d'un agitateur efficace, d'un thermomètre et d'un tube plongeant servant d'arrivée d'azote, on ajoute 250 g. de téréphtalate de diméthyle, 275 g. d'éthylène glycol et 0,25 g. d'acétate de calcium monohydraté (soit 0,I % en masse par rapport au téréphtalate de diméthyle).

On chauffe à I40-I50°C sous vive agitation et sous courant d'azote, jusqu'à dissolution complète du téréphtalate de diméthyle dans l'éthylène glycol puis on chauffe progressivement jusqu'à I90-I97°C (reflux d'éthylène glycol) en distillant au fur et à mesure le méthanol formé. Au bout de 2 h.30 à 3 heures on recueille la quantité théorique de méthanol soit I04 cm^3.

Remarque : Le téréphtalate de diméthyle se sublimant assez facilement, il faut prévoir une bonne hauteur de reflux. Après refroidissement à I00-II0°C on coule sur une surface propre : on obtient un produit blanc très pâteux car contenant l'excès d'éthylène glycol.

3) Purification :

Le solide blanc paraffineux est recristallisé dans l'eau bouillante. Après séchage on obtient I70 g. (η_t=53 %) de poudre blanche qui fond à II0°C (littérature II0°C) que l'on identifie aisément comme étant le téréphtalate de bis(βhydroxy-éthyle)

En I.R. :

Analyse :

$C_{I2}H_{I4}O_6$

	C %	H %
Calc.	56,69	5,5I
Trouvé	56,8	5,5

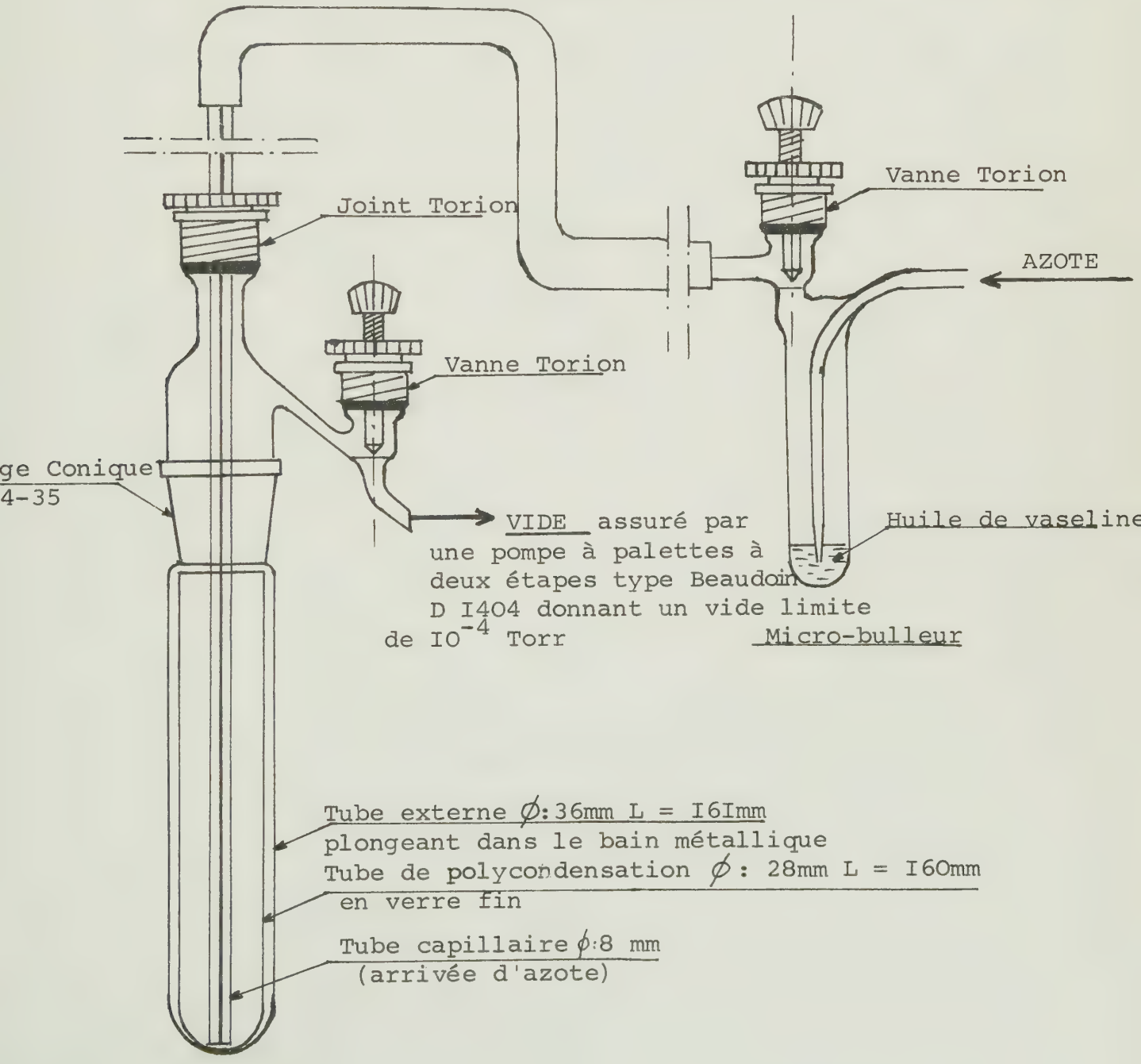
Mais il reste I30 g. de produit insoluble dans l'eau bouillante, que l'on recristallise dans l'acide acétique ; on obtient un produit blanc qui fond à I62°C ce qui nous fait penser au dimère (littérature F = I60-I70°C)

l'analyse élémentaire confirme qu'il s'agit du dimère .

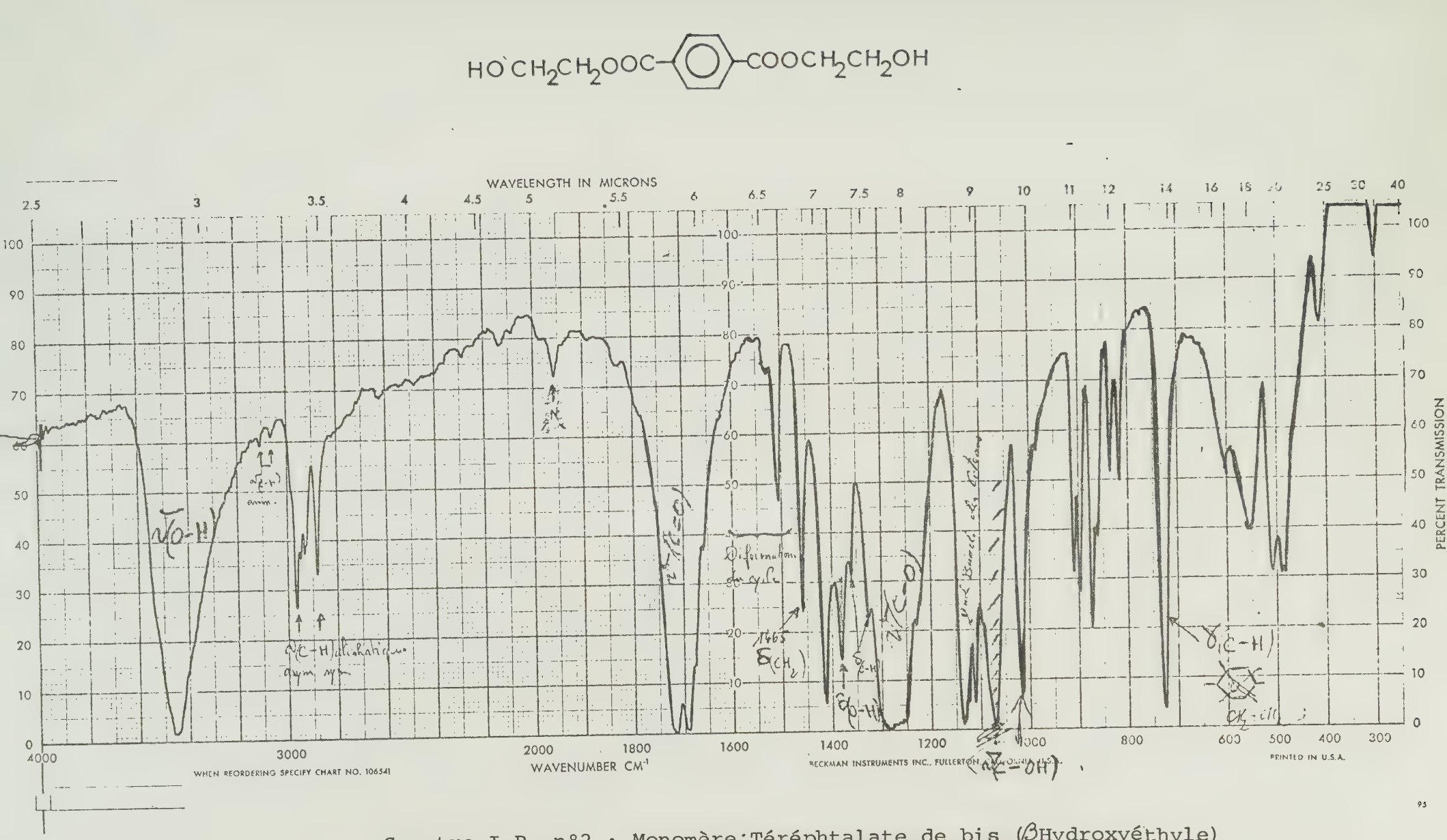
$C_{22}H_{22}O_{10}$	C %	H %
Calc.	59,19	4,93
Trouvé	59,I	5,0

II - Polycondensation du téréphtalate de Bis-(βhydroxyéthyle) Pur

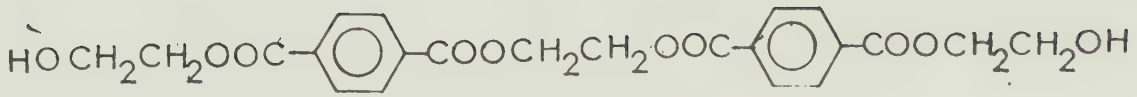
I) Matériel utilisé : Nous avons réalisé toutes nos polycondensations dans le montage ci-dessous :

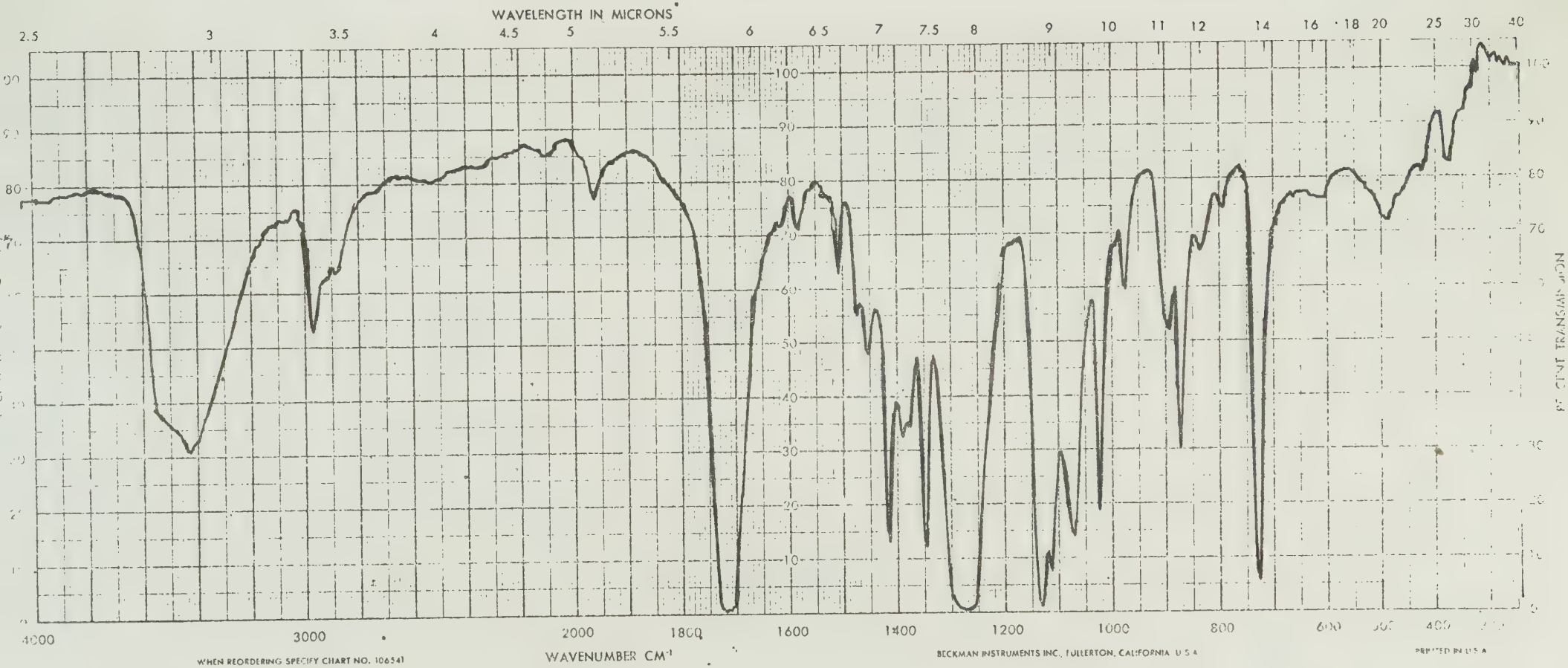


Spectre I.R. n° I : Téréphtalate de diméthyle

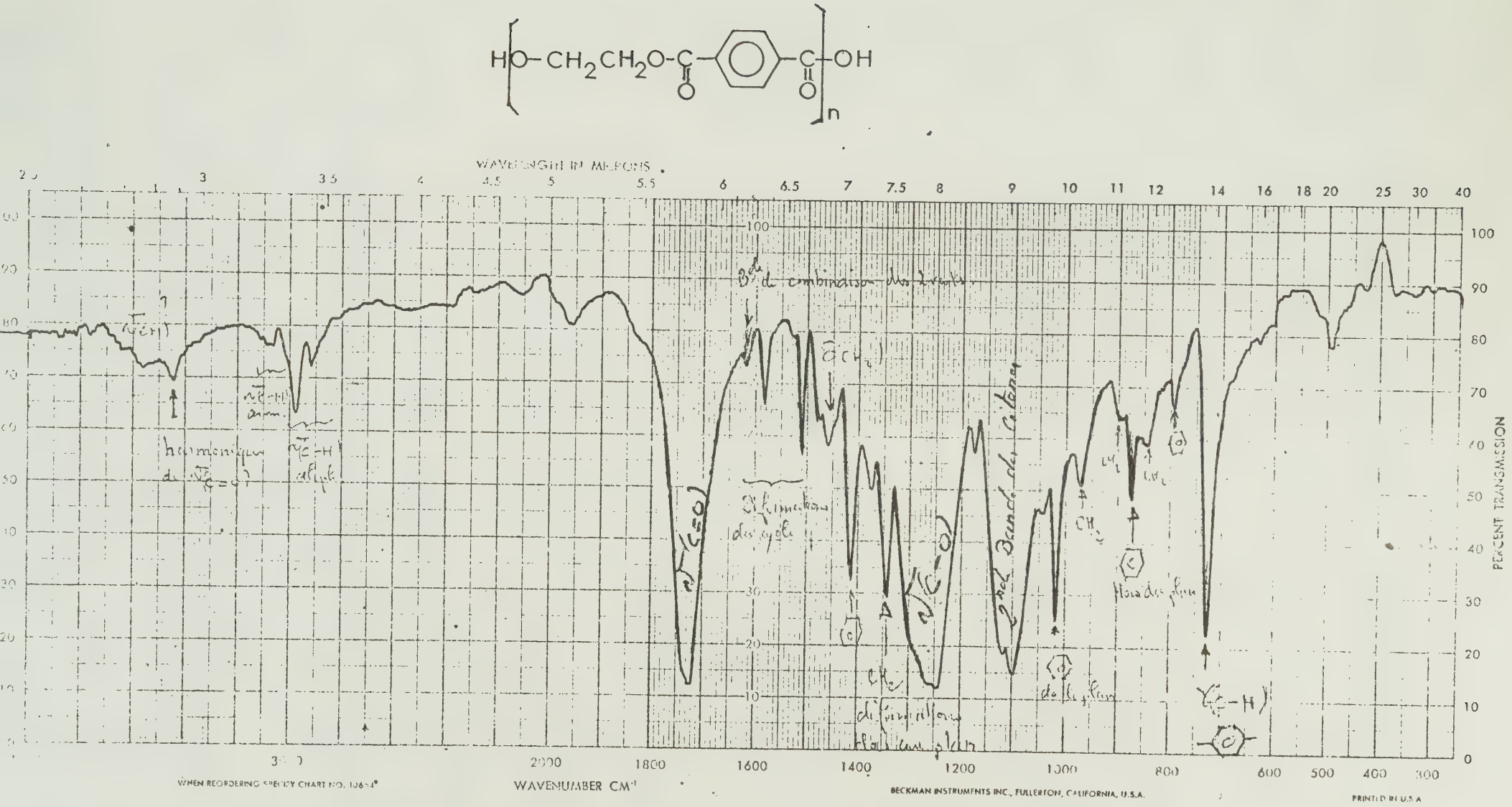


Spectre I.R. n°2 : Monomère: Téréphtalate de bis (βHydroxyéthyle)





Spectre I.R. n°3 : Dimère



Spectre I.R. n°4 : Polytéréphtalate d'éthylène glycol

- Le chauffage est assuré par l'intermédiaire d'un bain métallique (alliage de wood) équipé d'un thermostat commandant le four.

- La pompe à vide est protégée par deux pièges refroidis à -70°C (mélange acétone-carboglace)

2) Etalonnage du bain métallique thermostaté :

Cet étalonnage doit être réalisé dans des conditions les plus proches possible de celles utilisées lors de la polycondensation c'est à dire avec I5 g. de polyester fondu au fond du tube interne, l'ensemble du montage plongeant entièrement dans le bain métallique. Dans ces conditions ce que nous voulons c'est à l'équilibre une température au sein de la masse de polyester comprise entre 275°C et 280°C.

Etalonnage :

Température théorique imposée sur le thermostat	Température du bain métallique (lue sur le thermostat).	Température à l'équilibre (au bout de 2 heures) au sein du polyester
280°C	290-2°C	265°C
290°C	300-2°C	274°C
295°C	305-7°C	279,5°C au fond du tube interne 277°C à la surface du polyester fondu.

Les conditions désirées sont donc obtenues en imposant sur notre thermostat une température de 295°C.

3) Conduite de la polycondensation :

- A I00 g. de téréphtalate de bis(βhydroxyéthyle) on ajoute 23 mg. (soit 0,03 % par rapport au téréphtalate de diméthyle de départ) de trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 (catalyseur de polycondensation)

Par fusion du monomère sous vive agitation puis refroidissement on obtient un mélange parfaitement homogène sous forme d'un solide blanc que l'on broie et que l'on divise en cinq fractions de 20 g. (quantité nécessaire pour obtenir I5 g. de

- Une de ces fractions est ensuite placée dans le tube de polycondensation puis à l'aide d'une trompe à eau on purge plusieurs fois en se plaçant sous atmosphère d'azote et on plonge l'ensemble du montage dans le bain métallique à 280°C. On maintient I heure à 280°C sous vide de la trompe en conservant un léger courant d'azote puis en IO minutes à l'aide de la pompe à palette on descend le vide à 0,5 mm de mercure (on fixe la pression en jouant sur le débit d'azote).

  On maintient la pression à 0,5 mm de mercure pendant 30 minutes puis on la descend à 0,I mm pendant à nouveau 30 minutes et enfin à 0,0I mm (azote coupé) pendant IO mn.

- On laisse refroidir l'ensemble du montage à l'air libre en ayant pris soin de retirer le tube capillaire au dessus du niveau du polyester fondu, puis de revenir à pression ordinaire en atmosphère d'azote. On récupère le polyester sous forme d'un bloc moulé à la forme du tube à essai, en cassant ce dernier au marteau.

Remarques : - Lorsque l'on prend comme "monomère" non plus le téréphtalate de bis (βhydroxy éthyle) pur mais un mélange de monomère, dimère plus de l'éthylène glycol en excès, le mode opératoire reste le même seules les quantités changent c'est pourquoi nous donnons toujours le pourcentage en masse de catalyseur par rapport au téréphtalate de diméthyle de départ.

- De même pour les autres catalyseurs que nous avons utilisés le mode opératoire précédant reste valable simplement nous ajoutons le catalyseur directement dans le tube de polycondensation pour 20 g. de "monomère".

Ces catalyseurs sont :
- Sb_2O_3 (0,03 %) + triphénylméthane (0,05 %)
- Sb_2O_3 (0,03 %) + H_3PO_4 (0,03 %)
- Sb_2O_3 (0,035 %) + triphénylphosphite (0,05%)
- $Ge(OC_2H_5)_4$ (0,05 %) + TiO_2 (0,5 %)
- $Ge(OC_2H_5)_4$ (0,05%) + TiO_2 (I %) + triphényl phosphite (0,05%
- $Ge(OC_2H_5)_4$ (0,05 %) + triphénylphosphite (0,I %)
- GeO_2 (0,025%) + TiO_2 (I,8%) + triphénylphosphite (0,06 %)
- TiO_2 (I,5 %) + triphényl phosphite (0,I %)
- $Ti(OBu)_4$ (0,02 %)

III - Procédé permettant d'obtenir de façon reproductible un P.T.E.G blanc de propriétés voisines de celles des P.T.E.G. commerciaux

I) Transestérification :

Dans un réacteur d'un litre muni d'un agitateur efficace d'une colonne de distillation, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote au fond du réacteur, on place : - 350 g. de téréphtalate de diméthyle recristallisé dans le méthanol et finement broyé

- 350 cm^3 d'éthylène glycol distillé sur sodium
- I5 cm^3 de méthanol pur
- 0,I4 g. d'acétate de cadmium (soit 0,04 % en masse par rapport au téréphtalate de diméthyle)

Le réacteur est ensuite mis sous atmosphère d'azote grâce à un courant assez fort pendant I0 minutes, puis un simple balayage suffit. On chauffe alors rapidement à I40-I50°C sous vive agitation.

Le méthanol qui se forme lors de la transestérification distille lentement. On recueille la quantité théorique ($\simeq$ I60cm^3) au bout d'environ deux heures ; on ajoute alors I4 gouttes (soit $\simeq$ 0,2 g.) de tétrabutyltitanate : $Ti(OBu)_4$. Puis on achève la transestérification en chauffant progressivement jusqu'à I97°C et on distille environ 50 cm^3 de l'excès d'éthylène glycol.

On laisse ensuite refroidir à 20°C, on obtient un solide blanc cassant que l'on appellera "monomère".

Ce "monomère" est ensuite fractionné en plusieurs parts égales d'environ 25 g. (quantité nécessaire pour obtenir I5 g. de P.T.E.G.)

2) Polycondensation :

On place 25 g. du "monomère" précédent dans le tube de polycondensation puis on opère exactement comme décrit dans le § précédent. On obtient un polyester parfaitement blanc qui fond aux environs de 255°C et de viscosité intrinsèque $[\eta]$=0,6

Remarque : Ces résultats sont parfaitement reproductibles à condition d'utiliser toujours le même "monomère" ; entre deux opérations de "monomère" il peut y avoir des écarts assez sensibles sur les polyesters obtenus.

IV - SYNTHESE DES COPOLYESTERS { P.T.E.G. / COLORANTS }

On opère exactement de la même manière ; simplement au début de la polycondensation on place dans le tube interne, en plus des 25 g. de "monomère", la quantité voulue de colorant.

V - DETERMINATION DU POINT DE FUSION ET DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE DES P.T.E.G.

I) Point de fusion : Tous les points de fusion ont été déterminés par A.T.D. seule méthode donnant une température de fusion (sommet du pic de fusion) et non une zone de fusion. (Comme au "Banc de Kofler" par exemple).

Remarque : Les températures de fusion déterminées par A.T.D. sont en général plus faibles que par les autres méthodes.

2) Viscosité : - Les viscosités intrinsèques et inhérentes sont déterminées à l'aide d'un tube d'Ostwadl par écoulement des solutions des polyesters.

On définit la viscosité intrinsèque par la relation :

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right) \qquad \text{avec} \qquad \eta_{sp} = \frac{T - T_o}{T_o}$$

T étant la durée d'écoulement de la solution de polymère

T_o " " du solvant pur

C " la concentration en polymère

En pratique on prépare une solution initiale à $C = I,0\ g/I00\ cm^3$ que l'on dilue par la suite à $\frac{C}{2}$; $\frac{C}{4}$ et on trace la droite $\frac{\eta_{sp}}{c} = f(c)$; l'intersection avec l'ordonnée constitue la viscosité intrinsèque.

On utilise aussi parfois la viscosité inhérente

$$\eta_{inh} = \frac{I}{C} \cdot \log\left(\frac{T}{T_o}\right)$$

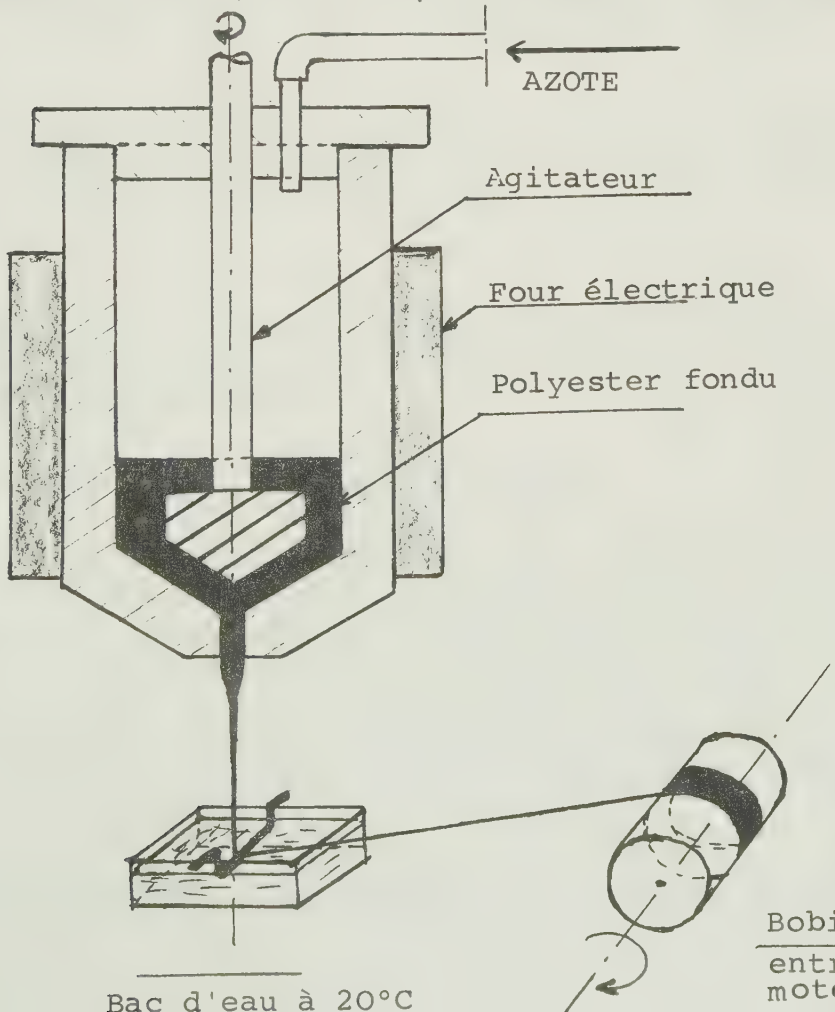
Pour les polyesters nous avons vérifié sur quelques exemples avec une assez bonne précision la relation

$$[\eta] = \frac{I}{4}\frac{\eta_{sp}}{c} + \frac{3}{4}\eta_{inh}$$ pour $C = Ig/I00cm^3$ dans l'O.Chlorophénol à 25°C.

Par la suite c'est la méthode que nous avons employée pour déterminer la viscosité intrinsèque à 25°C dans l'O.Chlorophénol ($[\eta]$ en $I00\ cm^3 g^{-1}$)

VI - FILAGE DES POLYESTERS COLORES DANS LA MASSE. ET DES COPOLYESTERS COLORES PAR STRUCTURE.

I) Matériel utilisé : Etant donné les faibles quantités de produits dont nous disposions nous avons dû utiliser pour nos copolyesters une micro filière (voir schéma ci-dessous).



La masse de polyester est portée à 280°C sous agitation, la goutte qui tombe est étirée au bout d'un agitateur. Le fil obtenu est refroidi dans de l'eau à ≃ 20°C puis accroché sur le tambour qui en tournant file le polyester fondu.

2) Mode opératoire : Dans la microfilière propre (nettoyage dans un four à moufle porté à 500°C) on introduit environ IO g. de polyester et on chauffe à 260-270°C sous azote et sous agitation pendant I5 à 20 mn pour bien homogénéiser.

- Dans le cas des copolyesters idem.
- Dans le cas des polyesters colorés dans la masse on introduit en même temps que le polyester 0,5 % de colorant.

Remarque : Les fils ainsi obtenus ne sont pas suffisamment réguliers ni étirés dans des conditions suffisamment reproductibles pour pouvoir faire des études de propriétés mécaniques.

VII - SOLIDITE LUMIERE - SOLIDITE FROTTEMENT :

- La solidité lumière est déterminée par exposition prolongée à une forte lumière obtenue à l'aide d'un appareil appelé XENOTEST. On expose simultanément l'échantillon à tester et un échantillon coloré par un colorant de référence ; on note le temps au bout duquel apparaît un début de dégradation et on note la solidité à l'aide d'une échelle logarithmique allant de I à 8.

- La solidité au frottement caractérise la plus ou moins grande facilité d'extraction du colorant à l'aide d'un tissu imprégné de trichloréthylène. On la note de 0 à 5 : 0 tout le colorant passe sur le bout de tissu ; 5 aucune tache colorée sur le tissu.

F - SYNTHESE DU POLYADIPATE D'ETHYLENE GLYCOL (P.A.E.G.) ET DES COPOLYCONDENSATS (P.A.E.G. - COLORANTS)

I) Synthèse du P.A.E.G. en une seule étape :

Dans le tube de polycondensation on ajoute I4,6 g d'acide adipique (0,I mole) 6,3 cm^3 d'éthylène glycol (excès IO %) et 0,0I5 g de catalyseur (soit 0,I % par rapport à la masse finale de polyester puis sous atmosphère d'azote on chauffe une heure à I70-I80°C sous vide de la trompe à eau puis à nouveau une heure à 220-230°C sous 0,5 mm de mercure. On refroidit à l'air jusqu'à70°C et on récupère le polyester en le faisant couler sur une surface froide, il cristallise alors lentement.

2) Synthèse de manière reproductible du P.A.E.G. et des copolycondensats.

a) Prépolymère : Dans un réacteur d'un litre muni d'un agitateur, d'une arrivée d'azote et d'une colonne de distillation, on fond ensemble sous atmosphère d'azote : 600 g. d'acide adipique, 300 g d'éthylène glycol (excès 20 %), 0,3 g. d'acétate de cadmium (soit 0,05 % par rapport à l'acide adipique) et 0,3 g. de trioxyde d'antimoine.

On chauffe progressivement à I70-I80°C et on maintient à cette température en distillant l'eau formée jusqu'à ce que l'on ait recueilli environ 80 cm^3 d'eau. (Il faut ~ 4 heures).

Puis on refroidit à température ordinaire : on obtient un prépolymère à terminaisons ester d'éthyle, qui cristallise lentement.

b) Polycondensation : - On fait fondre le prépolymère dans l'eau bouillante et on en prélève I5 cm^3 que l'on verse dans le tube à polycondensation ; puis sous azote on chauffe une heure à 230°C sous 0,5 mm de mercure et à nouveau I heure à 230°C sous 0,I mm de mercure.

On refroidit à température ambiante et on récupère le polyester en cassant le tube. On obtient un polyester parfaitement blanc et cassant.

Remarque : Pour les copolycondensats avec les colorants, il suffit d'ajouter la quantité voulue de colorant au début de la 2nde phase.

- B I B L I O G R A P H I E -

(1) I.C.I., Brit. 838 7I6 (I957)

T.G. Chiang and S.L. Wu ; Hua Hsueh Hsueh Pao, I35(I964) d'après CA 6I 7I08 b (I964)

(2) Alpine Chemische aktiengesellshaft Fr. I 492 938 (I966)

I.C.I. Fr I472 645 (I966), Fr. I546 057 (I967)

Rhodiacéta Fr. I569 045 (I968), Fr. I570 576 à I570 578 (I968)

(3) Teijin L.T.D., Jap 72 I3384, Jap 72 I3385 (I966)

A.N. Bykov, T.F. Loginova, V.I. Mityushina, V.F. Borodkin. Izv. Vyssh. Uched Zawed,

Khim. Khim. Technol. 8(2) 297 (I965)

IO(II) I27O (I967) d'après CA : 68 790I5 u

II(2) 2I7 (I968)
II(9) IO64 (I968)

V.I Mityushina, V.N. Bykov, V.F. Borokin

Khim. Volokna I3 II8-2I (I972)

I5 (I) 65-7 (I973) d'après CA 79 80 I58 b

(4) Rhodiacéta Fr I570 579 (I968)

Teijin L.t.d Jap. 46 2726I (I967)

(5) T. Dreyfus Thèse ROUEN (I974)

M. Champenois Thèse ROUEN (I974) Réf. CNRS AO IO268

(6) Ph. Gangneux, E. Maréchal, Bull. Soc. Chim. FRANCE I973 p. I466 et I483

E. Bonnet Thèse C.N.A.M. ROUEN (I974)

(7) B. Petit Thèse ROUEN (I973)

(8) P.J. Flory Principles of polymer chemistry Cornell. Univ. Press Ithaca New York (I953)

(9) P.J. Flory J. Am. Chem. Soc 6I 3334 (I939) - 62 226I (I940)

(IO) L.B. Sokolov Synth. of polym. by polycondensation

Israël program. for Sc. Transl. Jerusalem 36-8 (I968)

(II) L.B. Sokolov (2) I3I

(I2) R. de P. Daubeney, C.W. Bunn, C.J. Brown "The crystal structure of polyéthylène téréphtalate proc. Roy. Soc. (London) 226 A., 53I (I954)

(I3) W.Griehl, G.Schnock. J.Polymer Sci 30, 4I3 (I958)

(I4) Polymer Handbook III.3I . III I6I (2nde édition I975)

(I5) I.Goodman, B.F.Nesbitt. J.Polym. Sci.48 423 (I960)

(I6) Whetton, Whorlow "Polymer syst."

(I7) Cobbs ; Burton J.of Polymer Sci. IO 275-89 (I953)

(I8) H.A. Mc Mahon J.Chem. Engr. Data 4,57 (I959)

(I9) K, Venkataraman - J.Lenoir. "Chemistry of synthetic dyes" II.II90

(20) S.S. Gitis - V.M. Ivanova - S.A. Nemleva - Z.N. Seina
Zh. Organ. Khim. 2(7) I265-7 (I966) (Russe) d'après C.A. 66 85 592 e

(2I) CIBA Ger. II28 584 (I962)

(22) General Aniline US 2668 8I5 (I95I)

(23) Rhodiacéta BF. I570 579 (I968)

(24) Hoechst B.F. 2090 249 (I97I)

(25) C.Fayat-A.Foucaud. Bull.Soc.Chim. I970.449I

(26) A.R. Katritzky Physical méthods in Hétérocyclic chem. II. I99

(27) A.M. Kadhim (Miss) - A.T. Peters Journal of the society of dyers and Colourists 90 I53-7 (I974)

(28) K. VENKATARAMAN - J.Lenoir. "The Chemistry of synthetic dyes"

(29) K. VENKATARAMAN - J.Lenoir. "The Chemistry of synthetic dyes" II.II9I

(30) SANDOZ Br. Suisse 373 844 (I964) - BF I2I3 I24 (I959)

(3I) N.V. Karyakin - A.N. Mochalov Tr. Khim. Khim. Technol. I972 (2) I34-46 d'après CA 79 I26 839 c

(32) E.H. Roth Chemistry of Carbon Cpds III.B I333 (Elsevier)

(33) K. VENKATARAMAN - J.Lenoir. "Chemistry of synthétic dyes" V. 402-406 (I97I)

(34) Sherwin-Williams Company U.S : 3657 248 (I970)

(35) DUPONT US 3 3I7 539 (I965)

(36) DUPONT US 3 607 336 (I969) US 3 68I IOO (I970)

(37) B.A.S.F. BF I4II 752 (I964)

(38) I.C.I. GB 894 6IO (I959) et GB 868 36I (I958) d'après CA 22 244 f(I96I)

(39) DUPONT US 3 372 I84 (I968)

(40) I.C.I. GB 896.9I6 (I959) - Allied Chem.Corp. BF I 255 77O (I96O)

(4I) SANDOZ Swiss 409 I92 (I96O)

(42) K. VENKATARAMAN - J.Lenoir. Chemistry of synthetic dyes V 407-4IO(I97I)

(43) DUPONT US 3 I24 582 (I964)

(44) B.A.S.F. Chem.Ber. 99(6) I99I-9 (I966)

(45) K.VENKATARAMAN - J.Lenoir Chemistry of synthetic dyes V 4I9-425(I97I)

(46) GEIGY BF I4OO O85 (I964)

(47) GEIGY BF 2074 I73 (I97O)

(48) CIBA GEIGY BF I 2O6 99O (I958)

(49) CIBA GEIGY BF I2IO 875 (I957)

(5O) CIBA GEIGY BF I424 I3I (I965) - BF I5O7 777 (I967) B.F. 2OIO 7I4(I969)

(5I) A.Pugin, Chimia I9 242 (I965)

(52) H.Rappin : Thèse C.N.A.M., ROUEN, I973

(53) M.Sitting "Polyester Fiber Manufacture"
Noyes Data Corp. (U.S.A.) I97I p.I22

(54) " " p.I47

(55) I.C.I. G.B. 9II 245 (I96O)

(56) ASAHI KASEI B.F. 2029 485 (I97O)
B.A.S.F. Ger. 2IO7 247 (I97I)

(57) I.C.I. Ger. 2 2O4 493 (I972)

(58) DU PONT US 2822 348 (I954)
I.C.I. GB 793 III (I956)

(59) M.E. CARTER : Essential Fiber Chemistry p.I3I

(6O) B.HAMY, thèse ROUEN I97I
J.C. BONNET, thèse ROUEN I97I

(6I) P.GANGNEUX thèse, ROUEN I972

(62) SANDOZ Brit. 9OI 694 (I959)

(63) CIBA Belg. 6IO 864 (I96O) et Belg. 629 7O7 (I96I)

(64) SANDOZ B. Suisse 409 I92 (I966)

(65) DUPONT Ger 2222 I77 (I97I) et US 3 372 I84 (I968)

(66) I.C.I. GB. 868 36I d'après C.A. (I96I) 22 244 f.

(67) B.A.S.F. GB. IO5I 450 (I963)

(68) DU PONT US 3I24 582 (I964)

(69) CIBA GEIGY BF I400 085 et I400 086 (I967) - BF 20IO 7I4 (I969)